

Neue farbige Systeme auf der
Basis von Krokonsäurediamiden

Claudia Nilz

1989

Disbui. München
1989





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554801_0005

Neue farbige Systeme auf der Basis von

Krokonsäurediamiden

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Claudia Nilz

aus München

Dezember 1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Günther Szeimies

Tag der mündlichen Prüfung: 9. 2. 1989

Zur Beurteilung abgegeben: 14. 12. 1988

für Gerhard

und

meine Mutter

Net ganga,
nix is ganga.
Langsam ganga,
vorwärts ganga,
guat ganga.
Schneller ganga,
weiter ganga,
besser ganga.
Z'schnell ganga,
z'weit ganga -
eiganga.

(Helmut Zöpfl)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1984 bis März 1988 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für das mir entgegengebrachte Vertrauen, für viele Anregungen, zahlreiche Ratschläge und seine engagierte Anleitung zu wissenschaftlichem Arbeiten.

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders danke ich

- Herrn Dr. H.-U. Wagner für die Durchführung von quantenchemischen Rechnungen, die Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse sowie für viele wertvolle Ratschläge und kritische Diskussionen;
- Frl. S. Korz für die tatkräftige Mitarbeit im Rahmen ihrer Ausbildung;
- den Forschungspraktikanten W. Reith, A. Neumann, T. Passler, F. Appel, K.-S. Joo, C. Bernböck und P. Schilcher für ihre Unterstützung;
- Frau C. Korb für die Arbeit am Rechner;
- Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz für die zuverlässige Ausführung der Mikroanalysen;
- Herrn H. Huber, Frl. I. Kronseder und Frl. I. Janetschek für die geschickte und rasche Aufnahme der Spektren;
- Herrn R. Seidl für die rasche Anfertigung der Massenspektren;
- den Arbeitskreismitgliedern für die kameradschaftliche und kooperative Atmosphäre sowie für viele Diskussionen und Gespräche;
- Gerhard für sorgfältiges Korrekturlesen
- und nicht zuletzt Herrn O. Nilz für die Bereitstellung seines Computers.



A	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B	Allgemeiner Teil	17
1.	Cyclische aliphatische Krokonsäurediamide	17
1.1.	Herstellung von Krokonsäure	17
1.2.	Synthese von Krokonsäurediamiden	20
1.2.1.	Literaturübersicht und Synthesestrategie	20
1.2.2.	Herstellung cyclischer Diamide	23
1.2.3.	Diskussion der spektroskopischen Daten von 75	26
1.2.3.1.	IR-Spektren	26
1.2.3.2.	^{13}C -NMR-Spektrum	28
1.2.3.3.	^1H -NMR-Spektren	30
1.2.3.4.	Elektronenspektren	31
2.	Carbonylreaktionen von 75	36
2.1.	Fulven- und Fulvalenchinone	36
2.1.1.	Allgemeines	36
2.1.2.	Reaktion von 75 mit methylenaktiven Verbindungen	42
2.1.3.	Wittig-Reaktionen	47
2.1.4.	Diskussion der spektroskopischen Daten der Fulvenchinone 107, 108, 111, 113 und 114 sowie der Fulvalenchinone 109, 118 und 119	52
2.1.4.1.	IR-Spektren	52
2.1.4.2.	^1H -NMR-Spektren	54
2.1.4.3.	^{13}C -NMR-Spektren	54
2.1.4.4.	Elektronenspektren	57
2.2.	Umsetzung von 75 mit Diazomethan	64
2.2.1.	Allgemeines	64
2.2.2.	Cyclische 2,3-Diamino-1,4-benzochinone	68
2.2.3.	Diskussion der spektroskopischen Daten von 135	70
2.2.3.1.	IR-Spektren	70
2.2.3.2.	^{13}C -NMR-Spektrum	73
2.2.3.3.	^1H -NMR-Spektren	74
2.2.3.4.	UV/Vis-Spektren	75

2.3.	Umsetzung von 75 mit Aminoverbindungen	76
2.3.1.	Allgemeines	76
2.3.2.	Reaktionen von 75 mit Hydrazinderivaten	81
2.3.3.	Spektrendiskussion	85
2.3.3.1.	^1H -NMR-Spektren	85
2.3.3.2.	IR-Spektren	88
2.3.3.3.	UV/Vis-Spektren	89
2.3.4.	Reaktionen von 75d mit Aminen	90
2.3.5.	Versuche zur Synthese eines Diazokrokonsäure- diamids (168)	91
3.	Heterocyclensynthesen ausgehend von 75	93
3.1.	Anellierungsreaktionen von 75	93
3.1.1.	Allgemeines	93
3.1.2.	Reaktion von 75 mit Diaminen	96
3.1.3.	Reaktion von 75 mit Amidrazonen und Aminoguanidin	101
3.1.4.	Cyclisierung der Semicarbazone 156 und 157	103
3.1.5.	Spektrendiskussion	110
3.1.5.1.	IR-Spektren	110
3.1.5.2.	^1H -NMR-Spektren	110
3.1.5.3.	^{13}C -NMR-Spektren	111
3.1.5.4.	Elektronenspektren	113
3.1.6.	Elektrochemische Untersuchungen von 75d, 182b und 192b	115
3.2.	Reduktion von 75d und seiner heterocyclischen Derivate mit Natriumdithionit	118
4.	Synthese und Reaktivität aromatisch anellierter Krokonsäurediamide	127
4.1.	Allgemeines	127
4.2.	Synthese aromatischer Krokonsäurediamide	131
4.2.1.	Reaktion von Dikaliumkrokonat (76) mit N-substi- tuierten o-Phenylendiaminen	131
4.2.2.	Umsetzung von 207 mit Elektrophilen	135
4.2.3.	Spektrendiskussion	138
4.2.3.1.	IR-Spektren	138
4.2.3.2.	^1H -NMR-Spektren	140

4.2.3.3.	^{13}C -NMR-Spektren	140
4.2.3.4.	Elektronenspektren	141
4.3.	Reduzierte Formen von 45	144
4.3.1.	Umsetzung von 207 und 209 mit o-Phenylendiaminen	144
4.3.2.	Acylierung von 213	150
4.3.3.	Spektrendiskussion	152
4.3.3.1.	IR-Spektren	152
4.3.3.2.	^1H -NMR-Spektren	153
4.3.3.3.	^{13}C -NMR-Spektrum	155
4.3.3.4.	Elektronenspektren	156
4.3.3.5.	Massenspektren	159
4.3.3.6.	Elektrochemische Untersuchungen	160
4.4.	Weitere neuartige zwitterionische Derivate von 207	164
4.4.1.	Umsetzung mit Ethylendiaminen und Anilinen	164
4.4.2.	Spektrendiskussion	171
4.4.2.1.	IR-Spektren	171
4.4.2.2.	^1H -NMR-Spektren	171
4.4.2.3.	^{13}C -NMR-Spektren	172
4.4.2.4.	Elektronenspektren	173
5.	Synthese elektronenarmer Systeme ausgehend von 45	175
5.1.	Allgemeines	175
5.2.	Umsetzung von 45 mit methylenaktiven Verbindungen	176
5.3.	Wittig-Reaktionen	180
5.4.	Spektrendiskussion	182
5.4.1.	IR-Spektren	182
5.4.2.	^{13}C -NMR-Spektren	182
5.4.3.	Elektronenspektren	183
5.4.4.	Elektrochemische Untersuchungen	183
5.5.	Reduktion mit Natriumdithionit	187
6.	Synthese und Reaktivität von Amiden der 1,3-Bis- (dicyanomethylen)-Krokonsäure	190
C	Experimenteller Teil	198
D	Zusammenfassung	239
E	Literaturverzeichnis	245

Verwendete Abkürzungen

A	Acceptor
Ac	Acetyl
Ar	Aryl
Do	Donor
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
iPr	Isopropyl
Me	Methyl
Ph	Phenyl
THF	Tetrahydrofuran
Tos	Tosyl

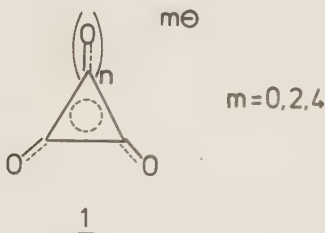
IR-Spektren:	s	stark
	m	mittelstark
	w	schwach

UV/Vis-Spektren:	sh	Schulter
------------------	----	----------

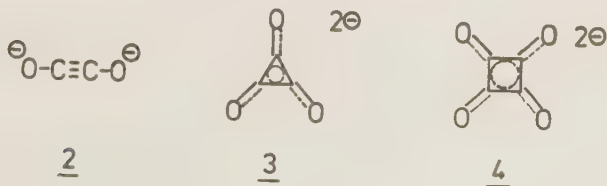
NMR-Spektren:	s	Singulett
	d	Dublett
	t	Triplett
	q	Quartett
	m	Multiplett
	mc	bei ... zentriertes Multiplett

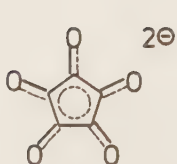
A Einleitung und Aufgabenstellung

Der Begriff "Oxokohlenstoffe"¹ wurde von R. West² geprägt. Man versteht darunter cyclische organische Verbindungen 1, in denen alle, oder fast alle Kohlenstoffatome in Form von Carbonylgruppen oder ihren hydratisierten Äquivalenten miteinander verknüpft sind³. Im engeren Sinne handelt es sich dabei um Anionen des Typs 1 ($m=0,2,4$) mit der allgemeinen Konstitutionsformel $(C_nO_n)^{m-}$.

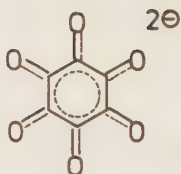


Erstes Glied dieser Reihe (1, $m=2$) ist formal das Dianion des Dihydroxyacetylen 2³, gefolgt von dem der Dreiecksäure 3 (Deltat), der Quadratsäure 4 (Quadratrat), der Krokonsäure 5 (Krokonat) der Rhodizonsäure 6 (Rhodizonat) sowie dem Tetraanion des Tetrahydroxybenzochinons 7^{1,3} (1, $m=4$). Höhergliedrige Oxokohlenstoffe wurden bis dato nicht synthetisiert.

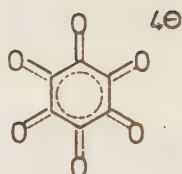




5

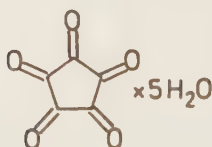


6

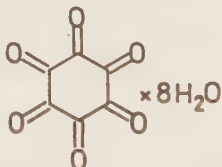


7

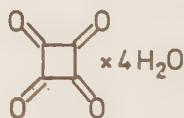
Bei den oxidierten Spezies 1 ($m=0$) handelt es sich um formale Oligomere $(CO)_n$ des Kohlenmonoxids². Die Carbonylgruppen liegen jedoch stets vollständig hydratisiert vor. Seit langem bekannt sind die Leukonsäure 8⁴⁻⁶ und das Trichinoyl 9⁵⁻⁷. Das Octahydroxycyclobutan 10 wurde erst in jüngerer Zeit erhalten⁸.



8



9

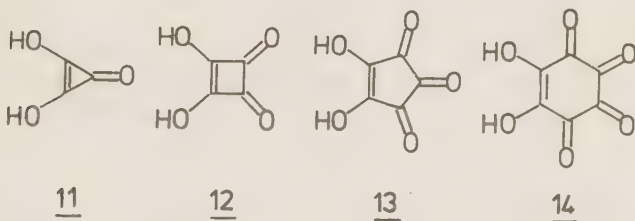


10

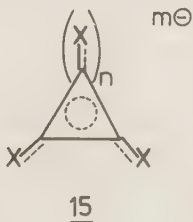
Intensive Studien von Infrarot- und Ramanspektren⁹⁻¹² sowie Röntgenstrukturanalysen^{13,14} ergaben, daß die Oxokohlenstoffanionen planar und vollkommen symmetrisch gebaut sind (D_{nh} -Symmetrie). Die π -Elektronen sind weitgehend über den Ring delokalisiert. Daraus läßt sich folgern, daß die Verbindungen 1 eine eigene Klasse nichtbenzoider Aromaten repräsentieren^{2,11}. Aihara erbrachte dagegen den Beweis, daß allein das Deltat 3 eine merkliche Delokalisierungsenergie sowie einen diamagnetischen Ringstrom aufweist und damit als aromatisch gelten kann¹⁵.

Die freien Oxokohlenstoffsäuren 11-14 sind kristalline Verbindungen, die in der Enolform vorliegen. Hervorzuheben ist die im Vergleich zu anderen organischen Säuren extrem hohe Acidität¹⁶.

Mit zunehmender Ringgröße vertieft sich die Farbigkeit der Säuren. Während 11 und 12 farblos sind, weist 13 eine gelbe (griech.: krokos = safrangelb), 14 eine rote (griech.: rhodizein = rosenrot) Farbe auf. Analog verhält es sich mit den Salzen. Die Bildung roter, sehr schwerlöslicher Rhodizonate wird vielfach zum Nachweis von Schwermetallen verwendet.



Der Ersatz der Sauerstoffatome in Oxokohlenstoffen durch andere Heteroatome oder funktionelle Gruppen führt zu den Verbindungen 15 ($m=0,2$), die ebenfalls delokalisierte π - Elektronensysteme aufweisen. Einem Vorschlag von Fatiadi folgend werden sie als Pseudooxokohlenstoffe^{17,18} bezeichnet.



Die stufenweise Einführung von Schwefel-, Selen-, Imino- oder Dicyanmethylenfunktionen bewirkt dabei in der Regel eine kon-

tinuierliche bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums und damit eine Farbvertiefung.

In der C_3 - und C_4 - Reihe sind eine große Zahl von reinen, und gemischten Pseudooxokohlenstoffen bekannt. Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei den Verbindungen 16¹⁹⁻²¹ und 17²²⁻²⁴. Die elektronenarmen Radialene 16a und 17a ($m=0$) sind als Analoge des Tetracyanochinodimethans (TCNQ) hinsichtlich der Gewinnung neuer organischer Metalle und Ferromagneten von Interesse.



16



17

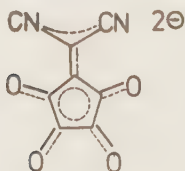
a: $X = C(CN)_2$

b: $X = N-CN$

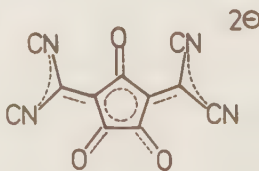
c: $X = S$

Das Tetrathioquadrat 17c ($m=2$) ist in der Lage, mit Übergangsmetallen tieffarbige oligomere Catena-Komplexe aufzubauen, welche potentielle, eindimensionale elektrische Leiter darstellen²⁵.

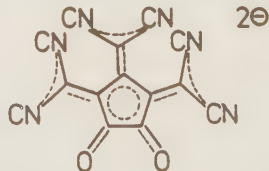
Aus Krokonat konnten bisher nur gemischte Pseudooxokohlenstoffe erhalten werden. Fatiadi beschrieb erstmals die Dianionen 18a-c^{17,26}, die er wegen ihrer intensiven Farben auch Krokonatorange, Krokonatviolett und Krokonatblau nannte.



18a

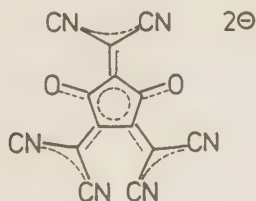


18b



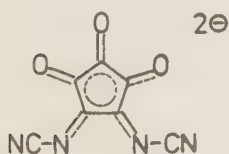
18c

Seitz und Mitarbeiter bewiesen jedoch, daß dem Krokonatblau die Strukturformel 18d zukommt²⁷. Salze des Krokonatviolettts zeigen beachtliche Halbleitereigenschaften¹⁸.

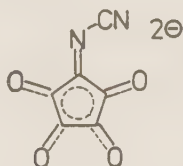


18d

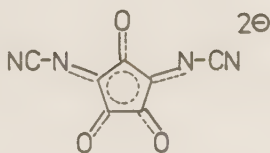
Die Cyaniminoverbindungen 19a-c wurden von Seitz hergestellt²⁸, ebenso das Dithiokrokonat 20²⁹.



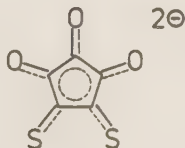
19a



19b



19c

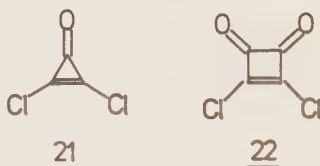


20

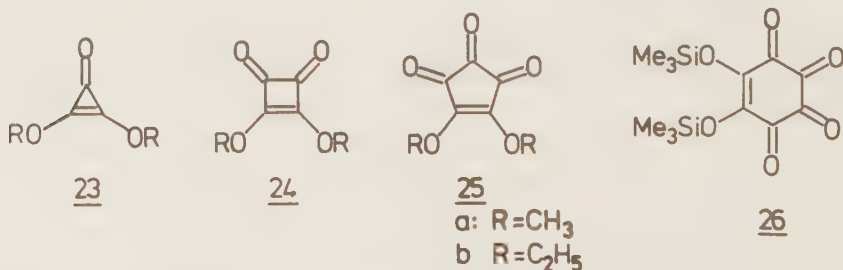
Wie von Dicarbonsäuren leiten sich auch von den Oxokohlenstoff-säuren Säurechloride, Ester und Amide ab. Den weitesten Raum nehmen dabei die Abkömmlinge der Quadratsäure ein, gefolgt von

denen der Krokon- und schließlich der Dreiecksäure. Über Derivate von 14 ist so gut wie nichts bekannt.

Bis dato sind allein die Dichloride von 11 und 12 beschrieben worden. 21 ist eine extrem instabile, bisweilen explosive farblose Flüssigkeit³⁰. Stabiler, wenn auch stark feuchtigkeitsempfindlich ist 22, das niedrigschmelzende gelbliche Kristalle bildet³¹.

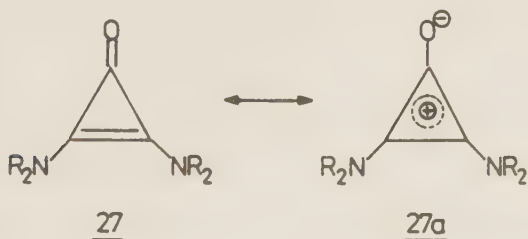


Beständiger und damit leichter handhabbar sind die Ester 23³², 24³¹ und 25^{33,34}. Von Rhodizonsäure ist bisher nur der Trimethylsilylester 26 in geringen Mengen erhalten worden³⁵. Auch schwefel- und selensubstituierte Ester lassen sich von 12 und 13 erhalten²⁹, 31a.

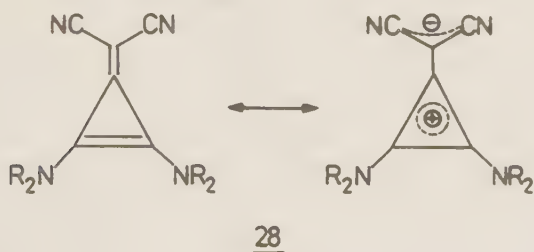


Diaminocyclopropanone 27^{36,37}, die Amide der Dreiecksäure sind durch alkalische Hydrolyse von Diaminocyclopropenylumsalzen zugänglich. Sie sind vollkommen stabil, bilden farblose Kristalle und werden aufgrund ähnlicher chemischer Eigenschaften auch als "Quasiharnstoffe"³⁷ bezeichnet. Ihre Reaktivität ge-

genüber Elektrophilen spricht für eine maßgebliche Beteiligung der Grenzstruktur 27a am Grundzustand.

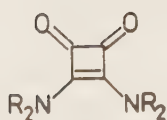


Eine ähnliche Donor-Acceptor-Stabilisierung erfährt auch das Triafulven 28³⁸.

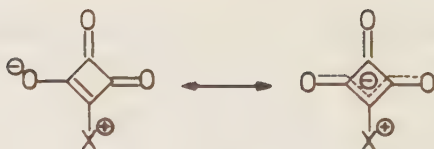


Synthese und Reaktivität von Quadratsäureamiden wurden von mehreren Arbeitsgruppen gründlich untersucht. Durch Aminolyse von 22 oder 24 erhält man die 1,2-Diamide 29^{31,39}. Variation der Reaktionsbedingungen ermöglicht auch gemischte Produkte wie Esteramide und Amidchloride^{31,40}. Die Amide sind wie 12 farblos.

Die durch Reaktion von 22 mit tertiären Aminen, Stickstoffheterocylen, Phosphinen, Arsinen und Sulfiden erhältlichen Betaine 30 zeigen dagegen eine gelbe bis braune Farbnuance⁴¹. Die negative Ladung ist dabei über ein Oxonolsystem delokalisiert.



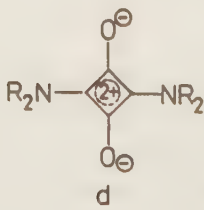
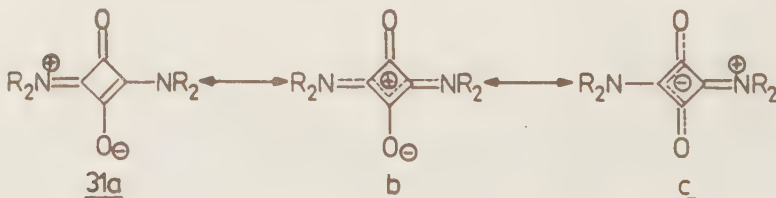
29



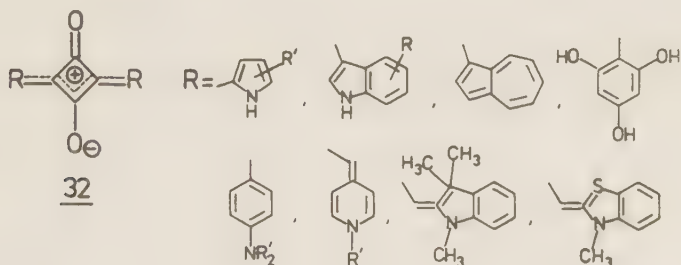
30



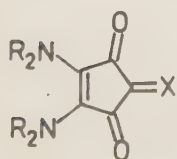
Freie Quadratsäure, mit primären oder sekundären Aminen zur Reaktion gebracht, führt zu den intensiv farbigen zwitterionischen 1,3-Diamiden 31, den sogenannten Quadrainen^{31,42}. Auch hier liegt - wie beim unsubstituierten Dianion 4 - ein delokalisiertes Bindungssystem vor. Ein Oxonol ist mit einem Vinamidiniumsystem gekreuzt konjugiert. Sprenger und Ziegenbein zogen neben den zwitterionischen Strukturen 31a-c auch die idealisierte Grenzstruktur 31d in Betracht⁴³, die ein zentrales aromatisches Cyclobutadienylkation enthält. Elektronen- und Photoelektronenspektren ergaben jedoch, daß 31d nur geringfügig am Grundzustand beteiligt ist⁴⁴.



Systeme mit längeren Chromophoren lassen sich durch Kondensation von 12 mit tertiären aromatischen Aminen, reaktiven Aromaten wie Pyrrolen, Indolen, Phenolen und Azulenen oder methylsubstituierten Heterocyclen erhalten^{31,42,43}. Alle diese Verbindungen (32) zeichnen sich durch sehr intensive Farben, hohe Schmelzpunkte und geringe Löslichkeiten aus. Sie finden vielfach Anwendung als Pigmente, Photohalbleiter und Sensibilisatoren für photographische Materialien.



Im Gegensatz zur mannigfach untersuchten Quadratsäure ist auf dem Gebiet der Krokonsäure weniger bekannt. Auch hier lassen sich aus den Estern 25 sowohl Esteramide, als auch die Diamide 33 gewinnen^{34,45}. Letztere weisen, verglichen mit den farblosen Quadratsäureamiden 29 orange bis rote Farben auf.



33: X=O

34: X=C(CN)₂

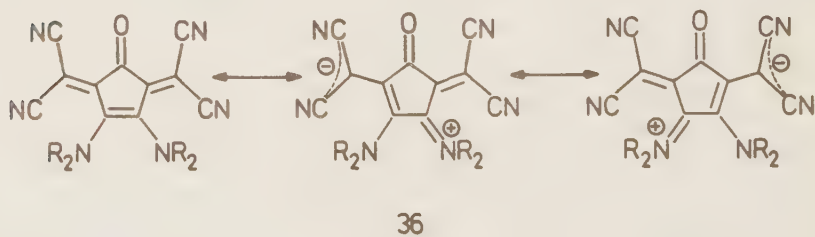
35: X =

Z = O, S
R' = Me, Ph

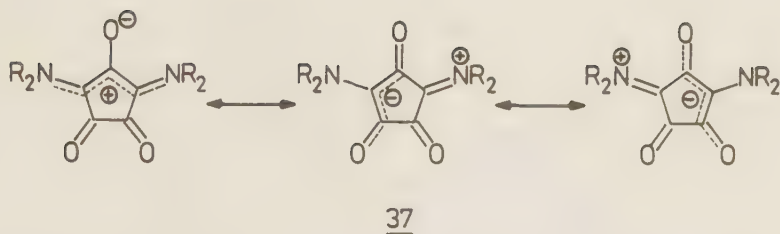
33/34	NR ₂
a	NMe ₂
b	NEt ₂
c	
d	
e	

Einen wesentlichen Einfluß auf die Farbe hat auch der Ersatz der Sauerstoffatome durch andere Funktionen. Junek und Mitarbeiter⁴⁶ beschrieben die Dicyanmethylderivate 34, die in der Regel tiefgrüne Kristalle bilden und in Lösung rot bis violett sind. Strukturen dieses Typs werden auch in Anlehnung an die isoelektronischen Chinone als Fulvenchinone⁴⁷ bezeichnet. Die Fulvalenchinone 35⁴⁸ wurden von Seitz hergestellt; sie sind ebenfalls tieffarbig.

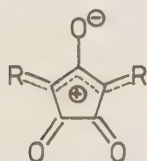
Wegen ihrer Farbigkeit wären auch die bisher unbekannten Diamide des Krokonsäurevioletts 18b von Interesse. Der besonders starke Donor-Acceptor-Effekt in 36 sollte im Vergleich zu 33 eine kräftige Farbvertiefung hervorrufen.



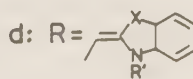
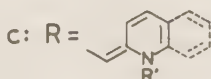
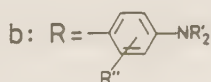
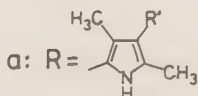
Den Quadrainen entsprechende 1,3-Diamide der Krokonsäure wurden erstmals von einer japanischen Arbeitsgruppe⁴⁹ beobachtet und erst vor kurzen von Seitz und Mitarbeitern eingehend untersucht⁵⁰. Die mesoionischen Verbindungen 37 entstehen, wenn auch nur in geringen Mengen, durch säurekatalysierte Umlagerung von 33. Die Aminreste von 37 lassen sich nucleophil substituieren. Ähnlich wie bei 31 liegt auch in diesem Fall ein Vinamidiniumsystem gekreuzt mit zwei Oxonolsystemen vor, wodurch die im Vergleich zu 33 tieferen Farben resultieren. Alkylsubstituierte Derivate sind tiefrot.



Große Beachtung im Hinblick auf die Herstellung von Farbstoffen finden auch die durch andere Reste substituierten Betaine 38. Treibs⁵¹ synthetisierte 1973 die grünen Pyrrolderivate 38a, welche sich jedoch als ziemlich instabil erwiesen.



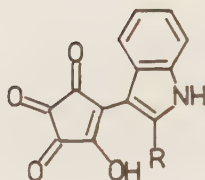
38



X = O, S, Se, CMe₂

Überaus stabil sind dagegen die in jüngster Zeit in einer Reihe japanischer Patentschriften⁵² veröffentlichten Farbstoffe 38b-d, die meistens längstwellige Absorptionsmaxima von oberhalb 750 nm aufweisen.

Eine Farbreaktion mit Krokonsäure findet auch Anwendung in der Medizin zum qualitativen Nachweis von Indolen⁵³. Bei dem dabei entstehenden tiefroten Produkt handelt es sich vor allem um das 1:1-Kondensat 39.

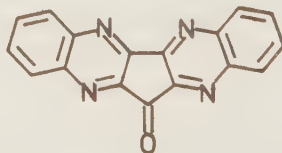


39

Von Rhodizonsäure (14) sind keine alkylsubstituierten Amide bekannt.

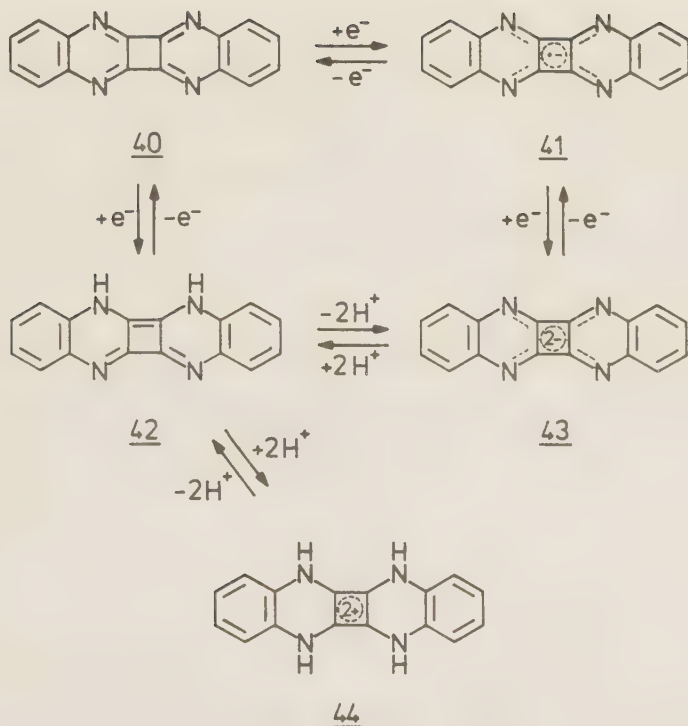
Besonders interessante Redoxsysteme stellen die mit o-Phenylendiamin erhältlichen Bisamidine der Oxokohlenstoffe dar (siehe Schema 1). Das aus dem Quadratsäurebisamidin 42 zugängliche Tetraazaradialen 40 läßt sich leicht zu dem thermodynamisch extrem stabilen Radikalanion 41, sowie dem Dianion 43, welches als aromatischer Iminokohlenstoff aufzufassen ist, reduzieren. Darüberhinaus erhält man durch Protonierung von 42 das grüne stabile Cyclobutadiendikation 44^{1e,54}.

Weniger untersucht sind bisher die entsprechenden Krokonsäurebisamidine. Mit zwei Äquivalenten o-Phenylendiamin reagiert 13 unter Luftoxidation zu dem gelbgrünen schwerlöslichen Dichinoxalinon 45⁵⁵. Im Gegensatz zu dem homologen 41 sind die Redox-eigenschaften von 45 nicht untersucht worden. Auch reduzierte Formen von 45 sind nicht bekannt.

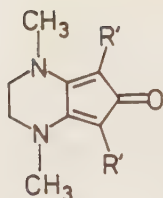


45

Schema 1:



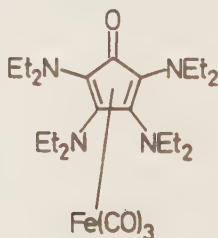
Beispielsweise sollten sich aus 45 neue Tetraaminocyclopentadienone gewinnen lassen. Das unsubstituierte Cyclopentadienon ist extrem reaktionsfreudig und dimerisiert schon bei einer Temperatur von 50 K⁵⁶. Eine wesentliche Stabilisierung erfahren die Spezies durch Einführung sterisch anspruchsvoller Reste oder durch Donorgruppen in 3,4-Stellung. Die durchaus stabilen Cyclopentadienone 46 wurden von Gompper und Glöckner beschrieben⁵⁷.



46

R' = Ph, COOEt, SMe

Breslow und Mitarbeiter synthetisierten den Eisencarbonylkomplex 47, aus dem sich das Cyclopentadienon jedoch nicht fassen ließ⁵⁸.

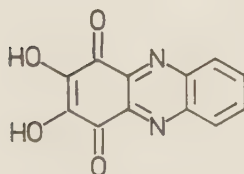


47

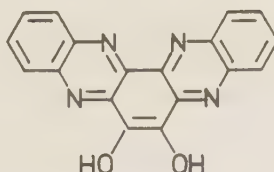
Elektronenarme Redoxsysteme sollten sich auch durch Ersatz des Sauerstoffatoms in 45 durch andere Funktionen erhalten lassen. Als Acceptormoleküle könnten sie zur Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexen befähigt sein, die hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit von Interesse wären.

Die Reaktion von Rhodizonsäure mit o-Phenylendiaminen wurde bereits 1888 von Nietzky und Schmidt beschrieben. Sie stellten das rotbraune Phenazin 48 dar, das sich zu 49 weiterkondensieren läßt, von welchem sich verschiedenfarbige Tautomere fassen lassen^{55,59,60}. Ein Spezialfall stellt ein violettes Phenylderivat dar, dem Kehrman und Duret die Struktur 50 zuschrie-

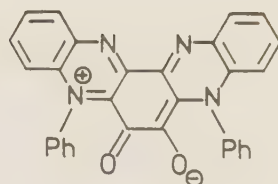
ben⁶¹. (In der Originalarbeit ist die Strukturformel von 50 stark vereinfacht dargestellt.)



48



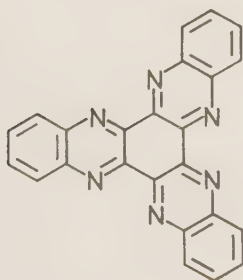
49



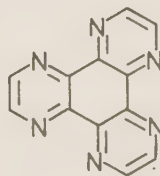
50

49 kondensiert mit einem weiteren Äquivalent o-Phenylendiamin unter Luftoxydation zum Trichinoxalin 51^{55,59,60}.

Eine ähnliche Verbindung dieses Typs ist das Benzotripyrazin 52⁶². Über die Redox Eigenschaften dieser Verbindungen ist bisher nichts bekannt.



51



52

Aufgabe dieser Arbeit war es,

- neue cyclische Krokonsäurediamide zu gewinnen und diese
- hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber verschiedenen Nucleophilen zu untersuchen und dabei
- neuartige Fulven- und Fulvalenchinone, sowie
- heterocyclische Ringsysteme zu synthetisieren und deren Farbigkeit und Redoxverhalten zu studieren, und schließlich
- zu versuchen, bisher unbekannte Amide des Krokonatviolett herzustellen.

B Allgemeiner Teil

1. Cyclische aliphatische Krokonsäurediamide

1.1. Herstellung von Krokonsäure

Im Jahre 1825 - zur selben Zeit als Faraday erstmals Benzol aus Leuchtgas isolierte - beschrieb Gmelin⁶³ eine salzartige Verbindung, welche er als Nebenprodukt bei der Herstellung von elementarem Kalium durch Glühen von Pottasche mit Holzkohle⁶⁴ erhielt und die er aufgrund ihrer gelben Farbe "krokonsaures Kali" nannte. Er wußte damals nicht, daß ihm damit die Synthese der ersten cyclischen Verbindung, eigentlich der ersten organischen Verbindung aus rein anorganischen Edukten überhaupt gelungen war, drei Jahre bevor Wöhler erstmals Harnstoff aus Ammoniumcyanat gewann⁶⁵.

Der Mechanismus der Krokonatbildung wurde von mehreren Autoren studiert^{4a,7a,66} und ist heute geklärt. Die reduktive Oligomerisierung von Kohlenmonoxid in Gegenwart von heißem metallischen Kalium führt über 2 zu dem Hexaanion 53, das an der Luft schnell zu Rhodizonat 6 oxidiert. Im alkalischen Milieu geht 6 im Sinne einer Benzilsäureumlagerung unter Abspaltung von Kohlendioxid und Luftoxidation in Krokonat 5 über^{4b,6,67}.

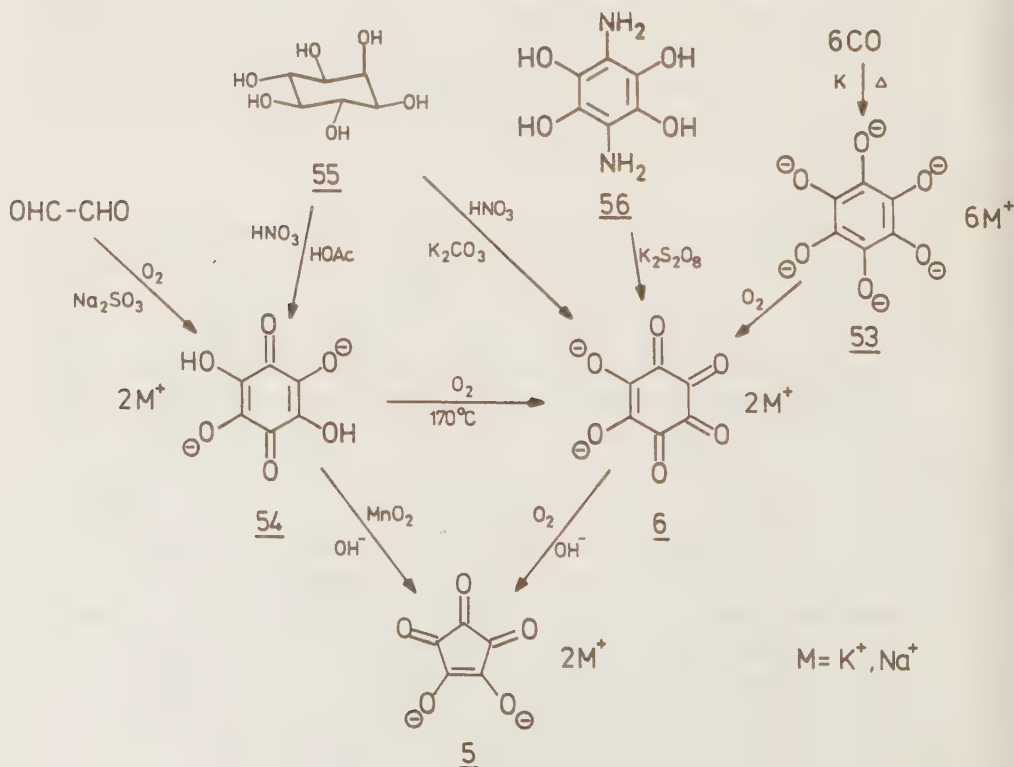
Auch heutzutage wird 5 zumeist aus sechsgliedrigen Vorstufen wie 6 oder dem Dianion des Tetrahydroxybenzochinons 54 erhalten, wenn auch Gmelins Verfahren zur Gewinnung von 6 keine Bedeutung mehr hat. Ein geeigneterer Ausgangsstoff ist der in der Natur häufig vorkommende Zuckeralkohol myo-Inositol 55, der durch Salpetersäure, je nach gewählten Reaktionsbedingungen, zu 6 oder 54 oxidiert wird⁶⁸. 6 und 5 wurden auch als mikrobiologische Abbauprodukte von 55 in Pflanzen nachgewiesen⁶⁹.

Auch 1,4-Diamino-2,3,5,6-tetrahydroxybenzol **56** stellt ein brauchbares cyclisches Edukt dar, das durch Oxidation mit Kaliumperoxodisulfat zu **6** reagiert⁷⁰.

Ein bequemer und vielfach angewendeter Zugang zu **6** und **54** wurde von Homolka⁷¹ entwickelt und von weiteren Autoren modifiziert^{6,7d,72}. In sulfithaltiger Lösung wird Glyoxal mit Hilfe von Luftsauerstoff oxidativ zu **54** trimerisiert, das dann bei höherer Temperatur in **6** übergeht.

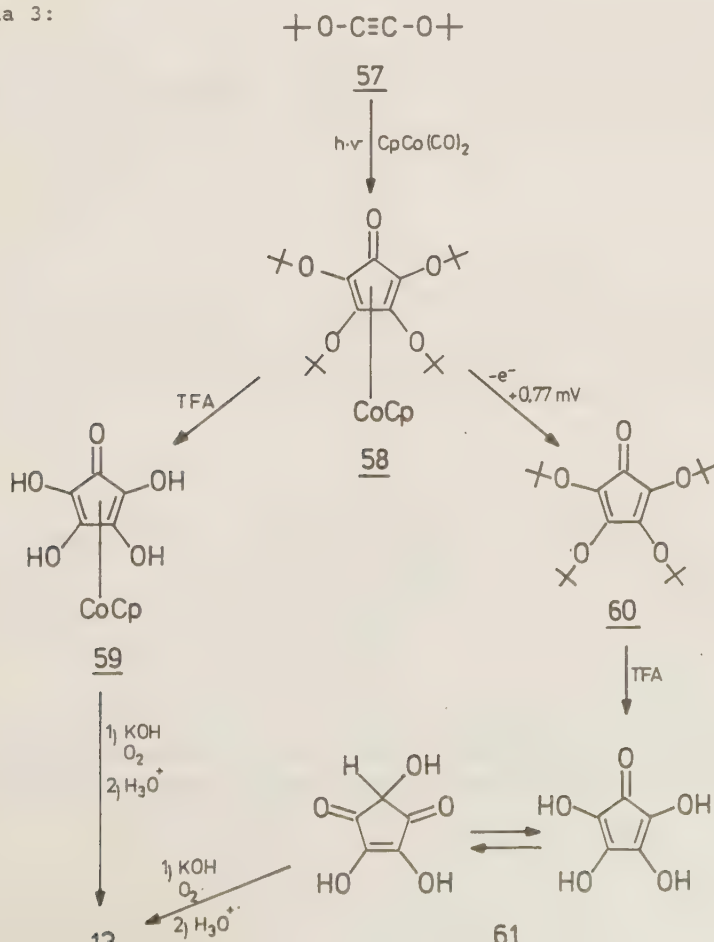
Die verschiedenen Herstellungsverfahren für **5** und **6** sind in Schema 2 zusammengefaßt.

Schema 2:



Ein alternativer Weg zur Synthese von Krokonsäure (13) wurde in neuerer Zeit von Serratos und Mitarbeitern^{73,74} eingeschlagen (siehe Schema 3). Er basiert auf der Co-induzierten photochemischen Dimerisierung von Bis-tert-butoxy-acetylen 57 und gleichzeitiger Kohlenmonoxid-Insertion. Dabei entsteht primär der Co-Komplex 58, der durch Trifluoressigsäure (TFA) zu 59 hydrolysiert wird, das wiederum im alkalischen Medium demetalliert und zu 13 oxidiert wird. Die Freisetzung des Cyclopentadienons 60 aus 58 gelingt auf elektrochemischem Wege. Hydrolyse mit TFA führt zur sogenannten Hydrokrokonsäure 61, die letztendlich durch Luftoxidation in 13 übergeht⁷³.

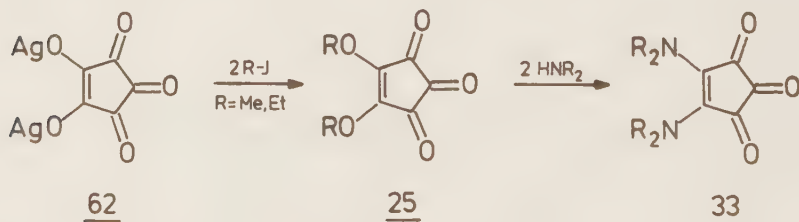
Schema 3:



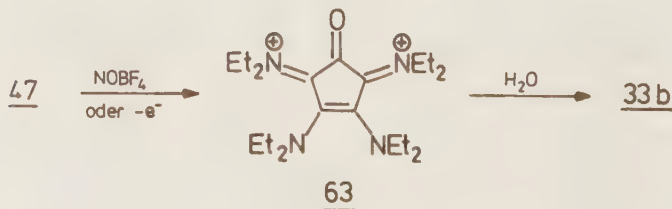
1.2. Synthese von Krokonsäurediamiden

1.2.1. Literaturübersicht und Synthesestrategie

Wie in der Einleitung erwähnt, werden 1,2-Diamide der Krokonsäure (33) in der Regel durch Aminolyse der Ester 25 erhalten^{34,45}. Dabei wurden bisher sekundäre aliphatische Amine wie Dimethyl- und Diethylamin, Morpholin, Piperidin und Pyrrolidin eingesetzt. Aus Esteramiden können auch gemischt substituierte Diamide erhalten werden. Die Krokonsäureester 25 gewinnt man gewöhnlich durch Alkylierung des Silbersalzes 62^{33,34}.

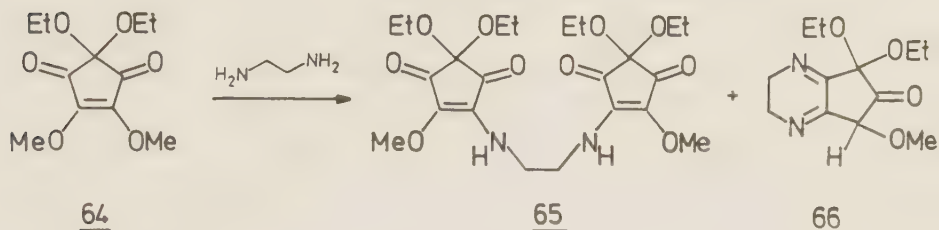


Das Amid 33b erhielt Breslow⁵⁸ auch bei dem Versuch, den Eisen-carbonylkomplex 47 oxidativ zu demetallisieren. Statt des freien Cyclopentadienons entstand dessen Oxidationsprodukt 63, das zu 33b hydrolysierte.

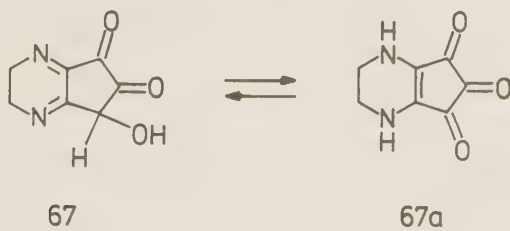


Die Reaktion des Esteracetals 64 mit Ethylendiamin wurde bereits 1938 von polnischen Autoren³³ durchgeführt. Sie erhielten

dabei zwei farblose Produkte, denen sie die Strukturen 65 und 66 zuschrieben, ohne weitere tautomere Formen auszuschließen.



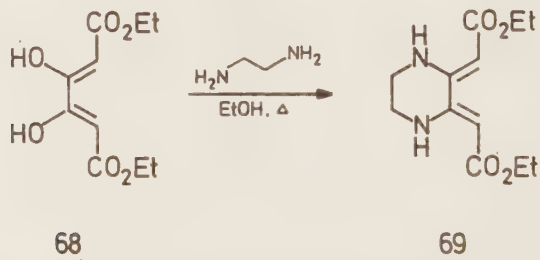
Die saure Hydrolyse von 66 ergab schließlich eine gelbe Verbindung, für die Malachowski und Prebendowski die Konstitution 67 vorschlugen. Ihr Strukturbeweis stützt sich allein auf den negativ ausfallenden Nachweis einer Enolstruktur mit Eisen(III)chlorid sowie der neutralen Reaktion in wäßriger Lösung. Nach heutigen Kenntnissen treffen diese Kriterien jedoch genauso auf die tautomere Diamidform 67a zu.



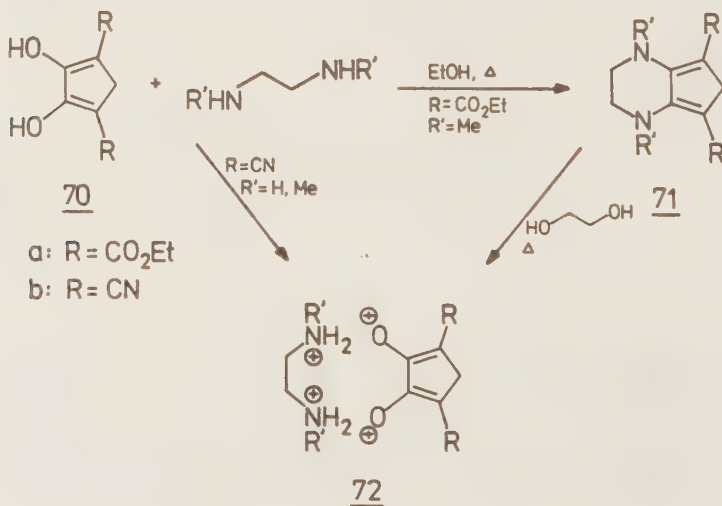
Ringschlußreaktionen sind entropiebegünstigt und damit erleichtert. Es besteht demnach die Chance, Ringverbindungen wie 67a auch unter Umgehung des aufwendigen und kostspieligen Weges über 25 direkt aus Krokonsäure oder ihren Salzen zu erhalten.

Für die Reaktion von aciden, durch benachbarte Acceptoren aktivierten Diolen mit Aminen sind mehrere Beispiele bekannt. Während durch Monoamine gewöhnlich nur ein Hydroxylrest ersetzt

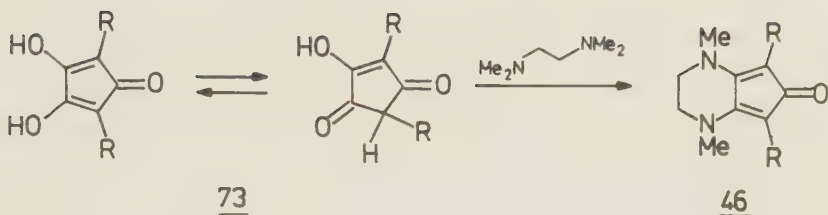
wird, kondensieren Diamine zu Ringen. So läßt sich aus dem Ketipinsäureester 68 durch einfaches Erhitzen mit Ethylendiamin in Alkohol die Verbindung 69 gewinnen⁷⁵.



Auch acceptorsubstituierte Cyclopentadiene (70) reagieren glatt zu den doppelten Enaminen 71. Während aus 70a direkt 71a entsteht^{57b}, wird mit 70b zunächst das Bisammoniumsalz 72 gebildet, das erst bei höherer Temperatur zu 71b kondensiert⁷⁶.



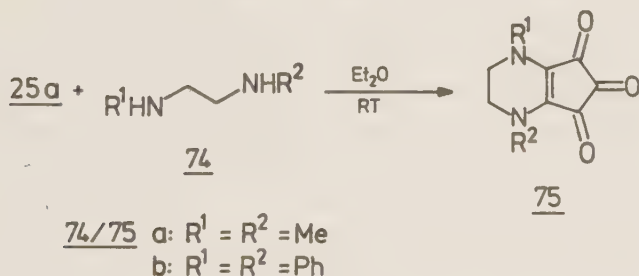
Dihydroxycyclopentadienone 73, bzw. deren Tautomere führen direkt zu den Diaminoderivaten 46⁵⁷.



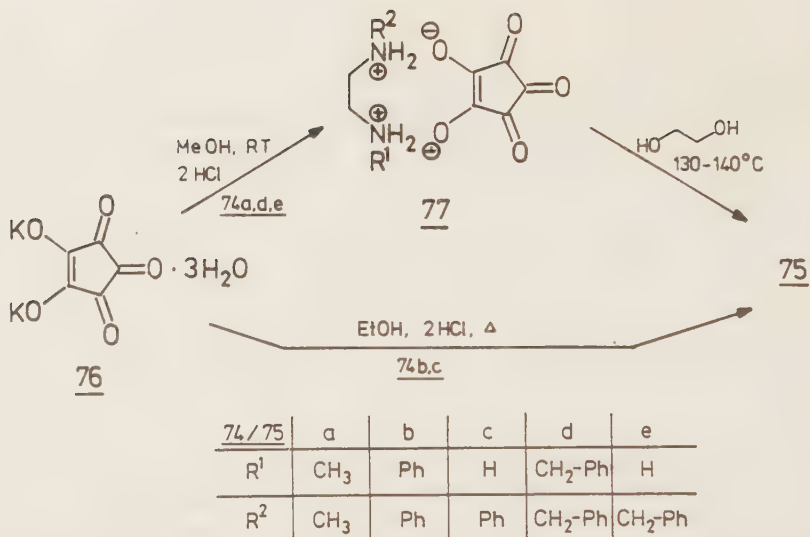
R=Ph, CO_2Et , SR'

1.2.2. Herstellung cyclischer Diamide

Setzt man Krokonsäuredimethylester (25a) mit den substituierten Ethylendiaminen 74a,b um, so erhält man in mäßigen bis mittleren Ausbeuten die cyclischen Diamide 75a,b.



Einfacher und in größeren Mengen lassen sich die Verbindungen 75 jedoch direkt aus Kaliumkrokonat 76 gewinnen. Methyl- und benzylsubstituierte Ethylendiamine (74a,d,e) reagieren bei Raumtemperatur in Gegenwart von zwei Äquivalenten Salzsäure zunächst zu den Bisammoniumsalzen 77, die erst beim Erhitzen in Ethylenglycol zu den entsprechenden Amiden kondensieren. Phenylsubstituierte Ethylendiamine (74b,c) setzen sich schon bei Raumtemperatur oder schneller beim Erhitzen in Ethanol mit 76 um.



Die Methyl- und Benzyllderivate 75a,d bilden gelbe Kristalle mit kupferrotem bzw. violetter Oberflächenglanz, 75e ist bräunlich. 75a löst sich sehr gut in Wasser, geringfügig in Alkoholen und kaum in weniger polaren organischen Lösungsmitteln. 75d,e sind in letzteren relativ gut löslich. Die Lösungen sind in allen drei Fällen intensiv gelb. Die phenylsubstituierten Vertreter 75b,c weisen sowohl als Festsubstanz, als auch in Lösung eine orange bis hellrote Farbe auf.

Die spektroskopischen Daten von 75 sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Spektroskopische Daten von 75

Verb.	$^1\text{H-NMR } \delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	UV/Vis $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ (lg ϵ)
a	3.50 s 4H $-\text{CH}_3-$ 3.57 s 6H $-\text{CH}_3$ (CD_3CN)	1716 m 1617 s 1560 s 1354 m	380 (4.31) 411 (4.46) 462 (sh; 3.33) (Aceton)

Fortsetzung von Tabelle 1:

Verb.	$^1\text{H-NMR } \delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
b	4.11 s 4H $-\text{CH}_2-$ 7.12 bs 10H Ph-H (CD_3CN)	1724 m 1636 s 1539 s 1312 m	385 (sh; 3.56) 411 (4.45) 502 (3.58) (Aceton)
c	3.80 mc 4H $-\text{CH}_2-$ 7.08-7,50 m 5H Ph-H 9.49 bs 1H N-H (DMSO- $[\text{D}_6]$)	3298 s 1728 m 1642 s 1567 s 1530 s 1308 s	259 (4.05) 371 (sh; 4.22) 412 (4.40) 482 (3.58) (CH_3CN)
d	3.40 s 4H $-\text{CH}_2-$ 5.26 s 4H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 7.25 s 10H Ph-H (CDCl_3)	1718 m 1616 s 1555 s 1346 m	379 (sh; 4.37) 410 (4.53) 465 (3.34) (Aceton)
e	3.32-3.73 m 4H $-\text{CH}_2-$ 5.26 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 7.27 s 5H Ph-H 9.42 bs 1H N-H ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-[\text{D}_6]$)	3231 w 1724 m 1625 s 1560 s 1346 s	204 (4.17) 238 (4.03) 370 (sh; 4.30) 400 (4.46) 461 (3.32) (CH_3CN)

Fortsetzung von Tabelle 1:

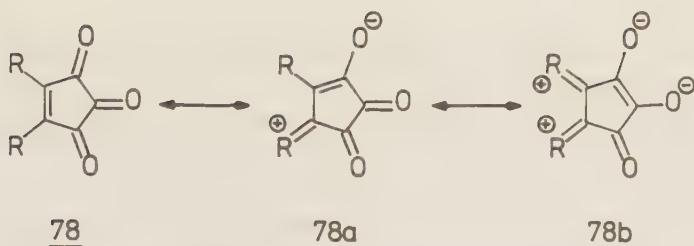
Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)			
75d	44.86	t	C-2, C-3	
	53.95	t	C-8, C-9	
	128.55	d	Ar-C ^{a)}	
	129.03	d	"	
	134.57	s	C-10, C-11	
	147.57	s	C-4a, C-7a	
	175.13	s	C-5, C-7	
	187.31	s	C-6	
	a) genauere Zuordnung nicht möglich			

1.2.3. Diskussion der spektroskopischen Daten von 75

1.2.3.1. IR-Spektren

Die IR-Spektren zeigen in allen Fällen drei charakteristische intensive Banden zwischen 1500 und 1750 cm^{-1} , sowie eine starke Gerüstschwingung zwischen 1300 und 1350 cm^{-1} . Die Bande oberhalb 1700 cm^{-1} ist dabei der zentralen ketonartigen C=O -Gruppe, die intensivere bei 1620 cm^{-1} den amidartigen Carbonylfunktionen zuzuordnen.

Der Vergleich der C=O -Frequenzen verschieden substituierter Cyclopententrione 78 zeigt, daß mit zunehmender Donorstärke der Reste R beide Absorptionsbanden, also die der amidartigen und in geringerem Maße auch die der zentralen C=O -Gruppe, zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben sind. Neben der Grenzstruktur 78a gewinnt demnach auch 78b an Gewicht.

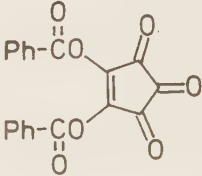
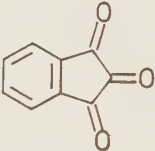
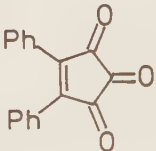
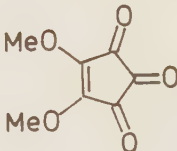
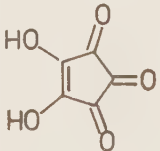
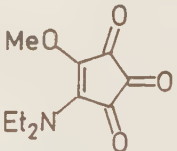
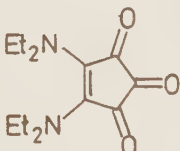
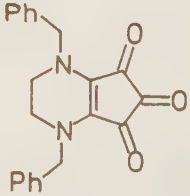


In Tabelle 2 sind die IR-Daten einiger Cyclopententriene angeführt.

Während das acceptorsubstituierte Cyclopententrion 79 Carbonylbanden bei relativ hohen Wellenzahlen aufweist, liegen die Banden von 80 und 81 im Bereich normaler ungesättigter, arylsubstituierter Fünfringketone ($\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1740\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ und $1665\text{--}1685\text{ cm}^{-1}$)⁷⁷. Der Einfluß von Donorresten wird vor allem in der Reihe 25a, 13, 82 und 33b deutlich. Die sukzessive Einführung von Aminresten bewirkt insbesondere auch eine Verkleinerung der Absorptionsfrequenz der mittleren Carbonylgruppe. Eine weitere Verschiebung um etwa 10 cm^{-1} ergibt sich darüberhinaus noch durch den Ringschluß mit Ethylendiaminen (75d), wodurch eine optimale Konjugation der Aminreste mit den C=O-Gruppen gewährleistet ist. Einen Grenzfall stellt das Krokonatanion in 76 selber dar, bei dem alle drei mesomeren Formen äquivalent sind. 76 weist nur eine intensive und sehr breite Absorptionsbande bei 1570 cm^{-1} auf, was den beträchtlichen Einfachbindungsanteil der Carbonylgruppen belegt.

Die Reste R beeinflussen im Wesentlichen auch die Bildung stabiler Hydrate. Während 80⁷⁸, 81³⁴ und 13⁶ im kristallinen Zustand gewöhnlich hydratisiert vorliegen und nur schwer zu entwässern sind, treten die donorsubstituierten Derivate 82, 33b und 75d stets in der Triketoform auf. 79 und 25a unterliegen in Gegenwart von Wasser der Hydrolyse zu 13, von 25a sind jedoch, wie schon erwähnt, stabile Acetale (z.B. 64) bekannt³³.

Tabelle 2: Carbonylfrequenzen einiger Cyclopententrione
($\tilde{\nu}_{C=O}$ [cm^{-1}]) (KBr)

 79³⁴ 1790 1730	 80⁷⁹ 1770, 1750 1725	 81³⁴ 1772 1693	 25a³⁴ 1761 1670
 13¹² 1755, 1720 1665	 82³⁴ 1737, 1706 1635	 33b³⁴ 1714 1626	 75d 1718 1616

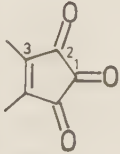
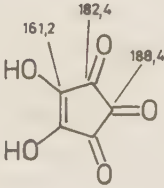
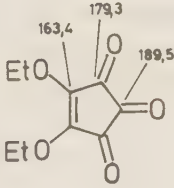
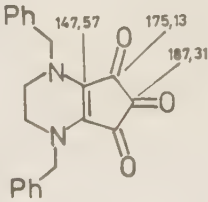
1.2.3.2. ¹³C-NMR-Spektrum

Die Triketoform von 75d wird nicht allein durch Elementaranalyse und IR-Spektrum, sondern auch durch ¹³C-NMR-Spektroskopie bestätigt (siehe Tabelle 1). Die magnetisch unterschiedlichen Carbonylkohlenstoffatome rufen zwei Signale bei 175.13 und

187.31 ppm hervor, wobei letzteres der zentralen C=O-Funktion entspricht. Das Signal der beiden übrigen ungesättigten Ringkohlenstoffatome erscheint bei 147.57 ppm.

Die ^{13}C -Spektroskopie liefert gute Aussagen über die Ladungsverteilung in ähnlich substituierten Systemen^{80a}. Tabelle 3 gibt die wichtigsten Daten einiger Krokonsäurederivate wieder.

Tabelle 3: ^{13}C -NMR-Daten von 13, 25b und 75d
(δ [ppm])

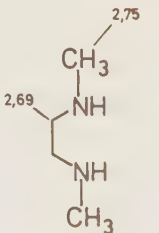
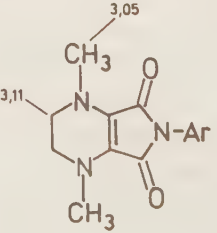
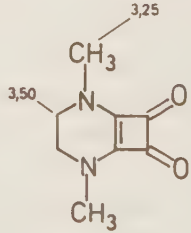
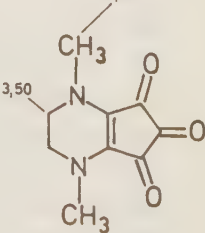
	 13⁸¹ (THF-d₈, -66°C)	 25b⁸¹ (CDCl₃)	 75d (CDCl₃)
---	---	--	---

Bei 13 und 25b unterscheiden sich die Werte erwartungsgemäß nur geringfügig (1-2 ppm), da Hydroxy- und Ethoxygruppen ähnliche Donorwirkung zeigen. Der starke Donor in 75d ruft dagegen eine beachtliche Hochfeldverschiebung des Signals von C-3 hervor (ca. 15 ppm), was für eine entsprechende Erhöhung der Ladungsdichte an diesem Zentrum spricht. Die Signale der Carbonyl-C-Atome sind dagegen, verglichen mit denen von 13 und 25b, nur unwesentlich (1-2 ppm) hochfeldverschoben.

1.2.3.3. ^1H -NMR-Spektren

In den ^1H -NMR-Spektren von 75 erscheinen die Signale der Alkylprotonen des Piperazinrings gegenüber den entsprechenden freien Ethylendiaminen 74 um etwa 1 ppm tieffeldverschoben (siehe Tabellen 1 und 4). Das Spektrum von 74a beispielsweise weist ein Methylsignal bei 3.57 ppm und ein der Methylenbrücke entsprechendes bei 3.50 ppm auf. Zurückzuführen ist dieser Effekt zum einen auf die Anisotropie der benachbarten Carbonylgruppen, andererseits auf die durch mesomere Wechselwirkung hervorgerufene positive Partialladung an den Stickstoffatomen und die damit einhergehende Entschirmung der Alkylprotonen. Besonders signifikant ist die Tieffeldverschiebung der benzyli-schen Methylensignale bei 75d,e, die bei 5.26 ppm auftreten, verglichen mit 3.55 ppm in 74e. In diesen Fällen kommt zusätzlich der Anisotropieeffekt der Phenylgruppen zur Wirkung. Eine ähnliche Tieffeldverschiebung ist auch bei anderen gekreuzt konjugierten Merocyaninen zu beobachten. Einige Beispiele zeigt Tabelle 4 (Synthese der Vergleichsverbindung 83 siehe experimentellen Teil).

Tabelle 4: ^1H -NMR-Daten einiger cyclischer Enaminketone mit gleicher Struktureinheit, verglichen mit denen von 74a (δ [ppm] in CDCl_3)

 74a	 83	 84³⁹	 75a
--	---	--	--

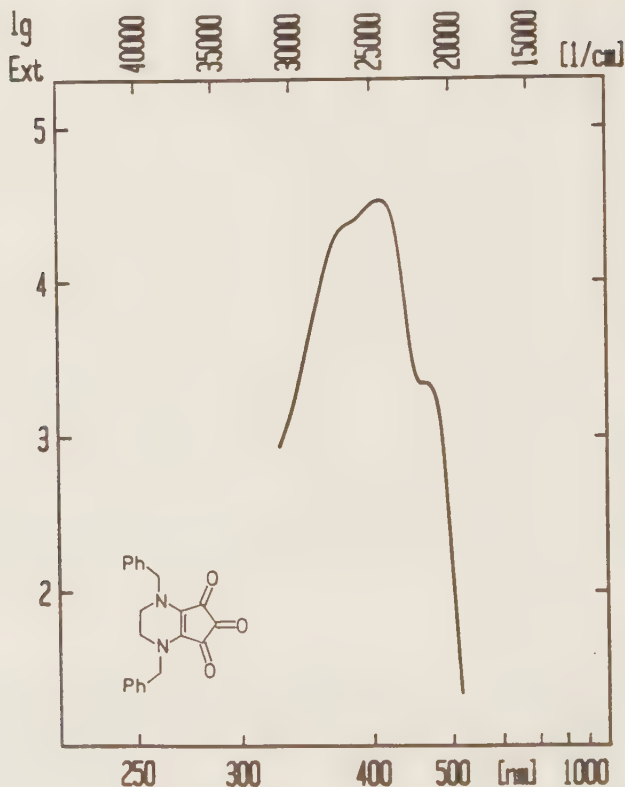
1.2.3.4. Elektronenspektren

Die Elektronenspektren der gelben methyl- und benzylsubstituierten Verbindungen 75a,d,e zeigen längstwellige Absorptionsmaxima zwischen 461 und 465 nm (siehe Tabellen 1 und 5). Im Fall von 75a handelt es sich dabei um eine Schulter. Die darauffolgenden kürzerwelligen Banden erscheinen bei etwa 411 nm und weisen generell eine Vorbande bzw. Schulter geringerer Intensität bei 380 nm auf. Bei 75e treten diese beiden Maxima bei 400 und 370 nm auf. Erwartungsgemäß absorbieren die orange-farbenen Phenylderivate 75b,c, die ein ausgedehnteres π -System aufweisen, entsprechend längerwellig. Ihre längstwelligen Maxima liegen bei 502, bzw. 482 nm und sind intensiver als die von 75a,d,e. Keinen nennenswerten Einfluß nehmen die Phenylsubstituenten auf die kürzerwelligen Banden; diese erscheinen ebenfalls bei etwa 411 nm mit einer Schulter bei 385 nm (75b), bzw. einer Vorbande bei 371 nm (75c).

Abbildung 1 zeigt das Elektronenspektrum von 75d, dessen Bandenmuster im Wesentlichen für die Derivate 75 repräsentativ ist.

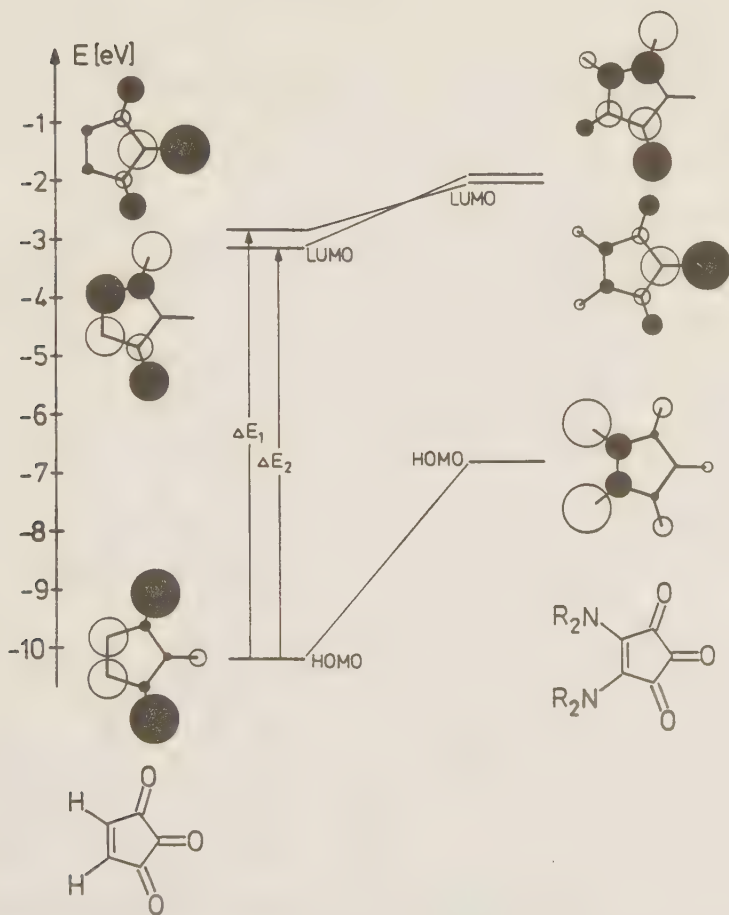
Donorsubstituierte Cyclopententrione können als Abkömmlinge des von Klessinger und Lüttke beschriebenen Indigo-Grundchromophors (cis-s-trans-s-trans-Konfiguration) betrachtet werden^{82a,83}. PPP-Berechnungen^{84,85} ergeben, daß der längstwellige Übergang (HOMO-LUMO) mit einem Ladungsdichtetransfer von den Donorresten vor allem auf die mittlere Carbonylgruppe verbunden ist (Polarisierung parallel zur zweizähligen Molekülachse). Der nachfolgende kürzerwellige Übergang ist dagegen auf eine Ladungsverschiebung auf die amidartigen C=O-Gruppen und damit einer π - π^* -Anregung der indigoiden Teilstruktur zurückzuführen (Polarisierung senkrecht).

Abbildung 1: UV/Vis - Spektrum von 75d



Der Einfluß unterschiedlich starker Donorsubstituenten auf die Farbe von Cyclopententrionen wird deutlich, wenn man die Grenzorbitale des unsubstituierten Vertreters 85 betrachtet (siehe Abbildung 2). An den Zentren C-4 und C-5 sind die Koeffizienten im LUMO etwas, im darauffolgenden höherliegenden Molekülorbital wesentlich kleiner als im HOMO. Donorreste an diesen Stellen würden demnach das HOMO stärker, das LUMO weniger und das darüberliegende MO nur äußerst geringfügig anheben. Dadurch wird die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO, bzw. dem darüberliegenden MO verkleinert; die beiden längstwelligsten $\pi-\pi^*$ -Übergänge werden somit bathochrom verschoben.

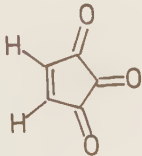
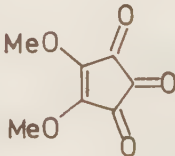
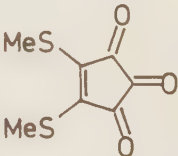
Abbildung 2: Grenzorbitale von 85 und 33 (PPP)⁸⁴,
(mit Standardparameter für NH₂)



Tatsächlich beobachtet man auch mit zunehmender Donorstärke der 4,5-Substituenten eine merkliche bathochrome Verschiebung der beiden längstwelligsten Absorptionsbanden (siehe Tabelle 5). Während das unsubstituierte Cyclopententriion 85 ein $\lambda_{\max}$ bei 254 nm. aufweist, bewirken Methoxy- und Mercaptogruppen (25a, 86) bereits eine bathochrome Verschiebung um 86 bzw. 126 nm. Das längstwellige Maximum des Esteramids 82 liegt bei 390 nm. Auch

die nächst kürzerwelligen Banden werden in der genannten Reihenfolge um insgesamt 100 nm verschoben. Bemerkenswert ist der außerordentlich große Substituenteneffekt bei den Diamiden. Die Lage des längstwelligen Maximums variiert in einem Bereich zwischen 461 (75e) und 530 nm (33a), wobei die Intensität bei bathochromer Verschiebung zunimmt. Die Lage der intensiveren kürzerwelligen Bande bleibt dagegen im Wesentlichen unbeeinflusst.

Tabelle 5: Berechnete Energiewerte der beiden längstwelligen Übergänge (PPP)⁸⁴ in eV sowie Absorptionsmaxima einiger Cyclopententrione
(für die Rechnung wurden die Standardparameter für OH, SH und NH₂ verwendet)

	 85 ⁸⁶	 25a ⁴⁵	 86 ²⁹
ΔE_1 [eV] ΔE_2	7.342 7.050	6.171 6.163	5.513 5.481
$\lambda_{\max}$ [nm]	218 (4.11) 254 (sh; 3.25) (CH ₃ CN)	306 (4.32) 340 (sh; 4.03) (CH ₂ Cl ₂)	292 (3.90) 380 (4.26) (CH ₂ Cl ₂)

Fortsetzung von Tabelle 5:

	82⁴⁵	75e	75d
ΔE_1 [eV] ΔE_2	5.244 5.550	4.893 4.815	4.893 4.815
$\lambda_{\max}$ [nm]	354 (4.32) 390 (sh; 4.04) (CH ₂ Cl ₂)	400 (4.46) 461 (3.32) (CH ₃ CN)	410 (4.53) 465 (3.34) (Aceton)
	75b	33c⁴⁵	33a³⁴
ΔE_1 [eV] ΔE_2	4.893 4.815	4.893 4.815	4.893 4.815
$\lambda_{\max}$ [nm]	411 (4.45) 502 (3.58) (CH ₃ CN)	412 (4.27) 515 (3.61) (CH ₂ Cl ₂)	401 (4.11) 530 (3.41) (EtOH)

2. Carbonylreaktionen von 75

Wie schon in der Einleitung angesprochen, lassen sich die Carbonylsauerstoffatome von Krokonsäure und ihrer Derivate durch andere Heteroatome oder funktionelle Gruppen ersetzen. So sollten sich auch die ketonartigen zentralen C=O-Funktionen der Diamide 75 gegenüber Nucleophilen als reaktiv erweisen. Neue aminosubstituierte Pseudooxokohlenstoffe wären sowohl im Hinblick auf ihre Polarität und Elektronenverteilung und damit auf ihre Farbigkeit, als auch auf ihre pharmakologische Wirksamkeit von Interesse.

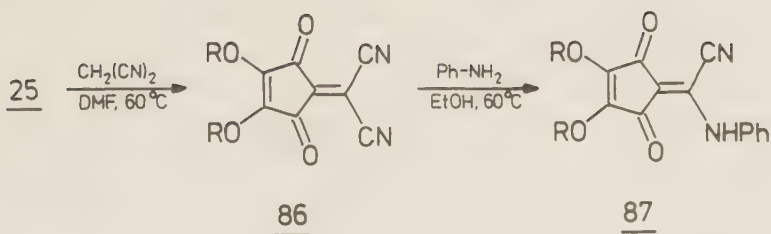
2.1. Fulven- und Fulvalenchinone

2.1.1. Allgemeines

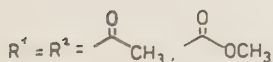
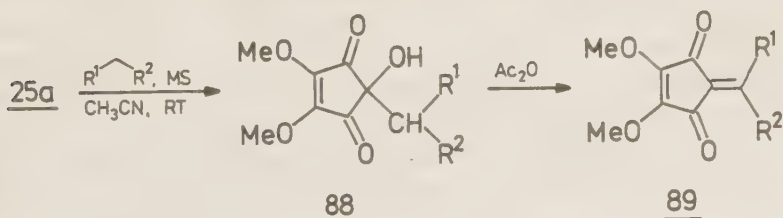
Für Fulven- und Fulvalenchinone, die sich von der Krokonsäure und ihren Derivaten ableiten, sind in der Literatur eine Reihe von Synthesewegen bekannt. Einen möglichen Zugang stellen Reaktionen mit methylenaktiven Verbindungen dar.

A. Fatiadi erhielt durch Erhitzen von Kaliumkrokonat 76 in wäßriger Lösung mit überschüssigem Malononitril das Krokonatviolett 18b^{17, 26}. Ebenso leicht kondensieren die Ester 25 zu den orangefarbenen Dicyanmethylanderivaten 86. In diesem Fall läßt sich allein die elektrophilere zentrale Carbonylgruppe ersetzen; das gekreuzt vinyloge Estersystem bleibt erhalten.

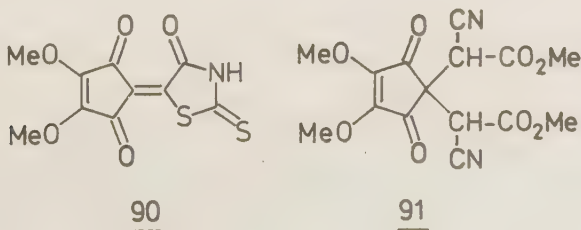
Die Verbindungen 86 sind als Elektronenacceptoren zur Ausbildung tieffarbiger elektrisch leitender CT-Komplexe mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. Tetrathiafulvalen befähigt¹⁸. Mit Anilin reagieren 86 unter Ersatz einer Nitrilgruppe zu den tiefroten Merocyaninen 87 weiter¹⁸.



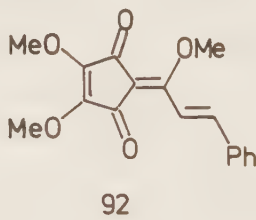
Die Reaktivität von 25a gegenüber anderen methylenaktiven Verbindungen wurde von Seitz und Mitarbeitern untersucht⁸⁷. In der Regel entstehen durch basenkatalysierte Aldoladdition mit Hilfe eines Molekularsiebs (MS) die Produkte 88, die dann durch Acetanhydrid in die Fulvenchinone 89 überführbar sind.



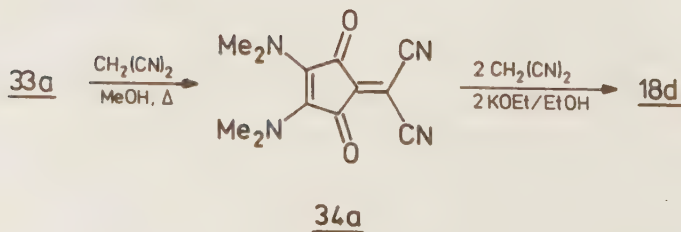
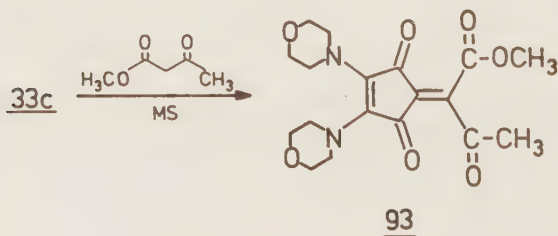
Mit Rhodanin konnte auf diese Weise das Kondensationsprodukt 90 erhalten werden, mit Cyanessigsäuremethylester das zweifache Additionsprodukt 91.



Von 25a leitet sich der farbige Naturstoff Methyl-Linderon (92) ab, der aus den Wurzeln von *Lindera pipericarpa*, einem Lorbeer-
gewächs, isoliert wurde⁸⁸.



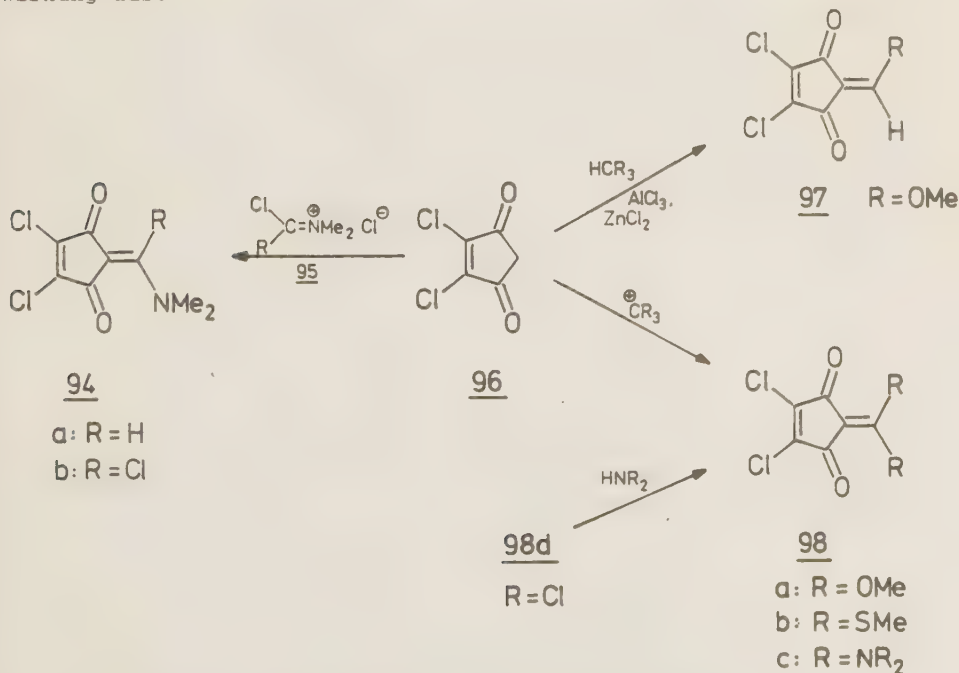
Unter denselben Kondensationsbedingungen lassen sich entsprechende Derivate auch aus Krokonsäurediamiden gewinnen⁸⁷. 33c reagiert z.B. mit Acetessigsäuremethylester ebenfalls über ein Aldoladditionsprodukt zu dem Fulvenchinon 93. Malononitril führt dagegen mit 33a ohne Basenzusatz direkt zu dem Dicyanmethylenderivat 34a. Die Aminreste in 34 stellen dabei ausreichend reaktive Fluchtgruppen dar, um im basischen Milieu durch Malononitrilanionen verdrängt zu werden. Es entstehen die Pseudokohlenstoffdianionen 18d²⁷.



Eine große Zahl donorsubstituierter Fulvenchinone wurden ausgehend von 4,5-Dichlorcyclopenten-1,3-dion (96)⁸⁹, dem gekreuzt vinylogem Säurechlorid der Ketroreduktinsäure, erhalten^{90a}.

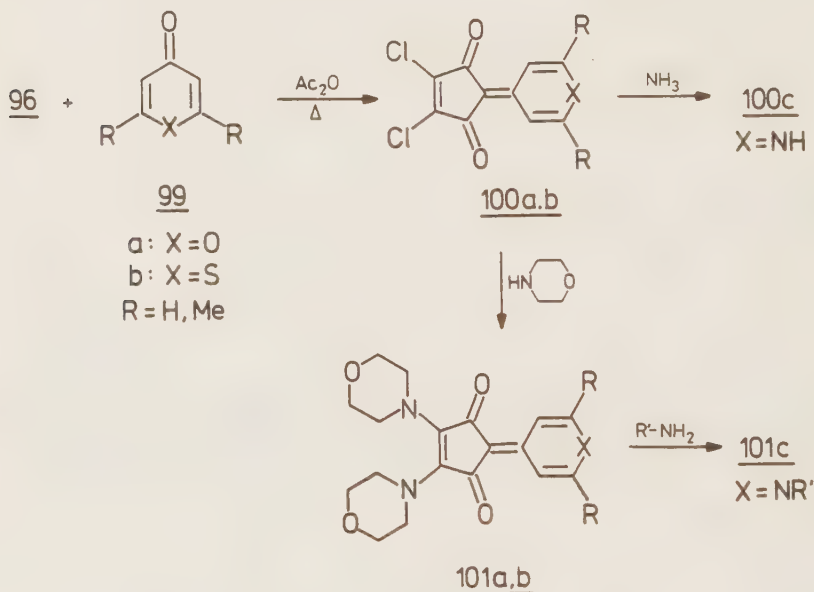
Die Umsetzung von 96 mit den resonanzstabilisierten Carbeniumionen 95, wie beispielsweise dem Vilsmeier-Reagenz 95a oder dem Viehe-Salz 95b führt zu den gelben Aminoderivaten 94. Orthoameisensäureester reagieren in Gegenwart von Lewis-Säuren zu den farblosen Fulvenchinonen 97. Mit methoxy-, bzw. methylmercaptosubstituierten Carbeniumionen lassen sich die Derivate 98a,b gewinnen. Ausgehend von der Dichlormethylenverbindung 98d erhält man auch diaminosubstituierte Derivate (98c)^{90b}.

Verbindungen dieses Typs zeichnen sich durch ihre fungizide Wirkung aus.

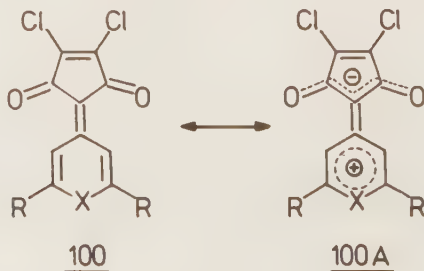


Die Reaktivität von 96 gegenüber Carbonylverbindungen wurde von mehreren Arbeitsgruppen gründlich untersucht⁹¹⁻⁹³. Hervorzuhe-

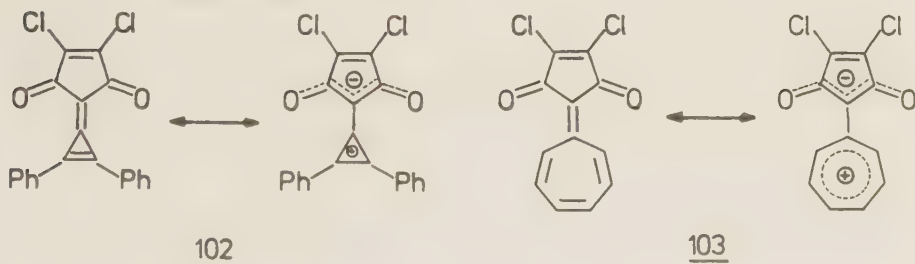
ben sind dabei Umsetzungen mit Pyronen und Thiopyronen (99a und b), die zu den Fulvalenchinonen 100a und b führen⁹³. Mit Ammoniak lassen sich daraus die Azaanalogen 100c erhalten; reaktive sekundäre Amine dagegen ergeben unter Substitution der Cl-Atome die gelben Derivate 101a und b, aus denen wiederum die roten Produkte 101c herstellbar sind⁹⁴.



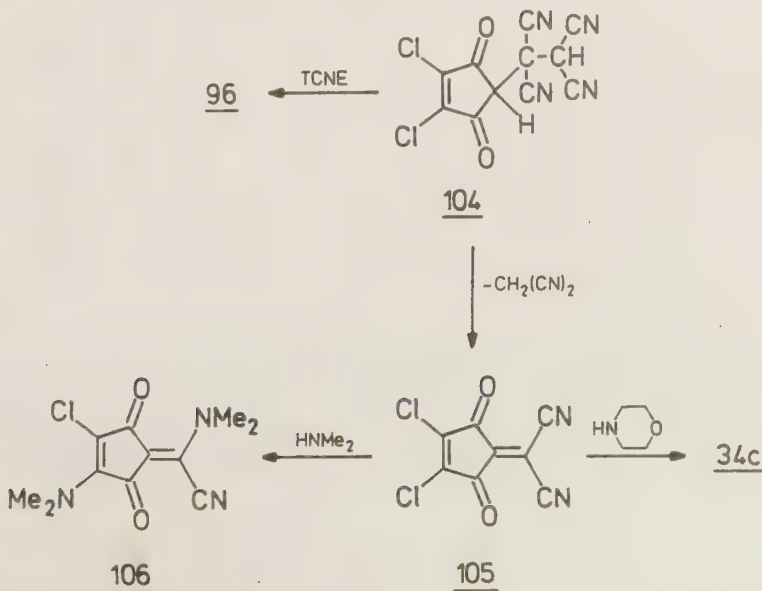
Verbindungen dieses Typs zeichnen sich durch ihre hohe Polarität aus, was auf eine beträchtliche Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur 100A hindeutet.



Auch die auf ähnliche Weise gewonnenen Spezies 102⁹⁵ und 103⁹⁶ weisen hohe Dipolmomente auf.



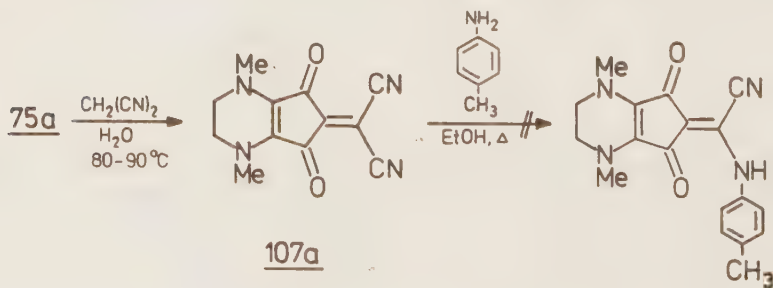
Ein besonderer Weg zur Gewinnung des Dicyanmethylderivats 105 wurde von Junek beschrieben⁴⁶. Die Umsetzung von 96 mit Tetracyanoethylen (TCNE) ergibt zunächst das Zwischenprodukt 104, aus dem dann im Sinne einer Retro-Michael-Addition Malononitril unter Bildung von 105 abgespalten wird. Auch 105 kann als Acceptor stabile CT-Komplexe ausbilden. Mit sekundären Aminen wie Morpholin, Piperidin und Pyrrolidin reagiert 105 zu den Diamiden 34c,d,e, mit weniger reaktiven, z.B. Dimethylamin, auch unter Ersatz einer Nitrilgruppe zu 106.



Eine weitere Möglichkeit, zu Fulven- bzw. Fulvalenchinonen zu gelangen, wären Reaktionen von Krokonsäurederivaten mit Phosphor-Yliden. Wittigreaktionen, ausgehend von cyclischen vicinalen Tricarbonylverbindungen, wie z.B. Indantrion, 2,3-Dihydrophenalen-1,2,3-trion oder Alloxan, mit Triphenylphosphin-benzyliden oder -fluorenyliden wurden von Schönberg und Mitarbeitern⁹⁷ eingehend untersucht.

2.1.2. Reaktion von 75 mit methylenaktiven Verbindungen

Das Krokonsäurediamid 75a reagiert mit Malononitril bereits ohne Basenzusatz durch einfaches Erhitzen in wäßriger Lösung zu dem Dicyanmethylenderivat 107a. Das Produkt bildet lange, dunkelgrün glänzende Nadeln, die sich in organischen Solventien mit intensiv oranger Farbe lösen. Im Gegensatz zu 86 lassen sich die Nitrilgruppen von 107a nicht durch aromatische Aminreste ersetzen. Selbst nach längerem Erhitzen mit p-Toluidin in Ethanol oder Aceton wurden nur die Edukte isoliert.



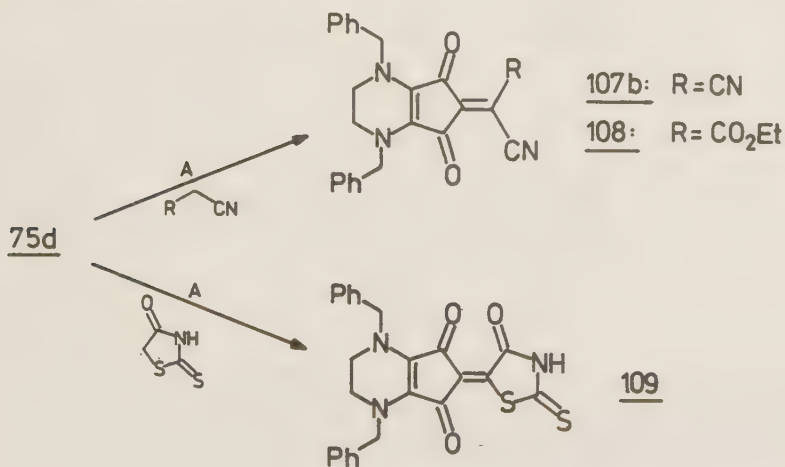
Mit dem in organischen Lösungsmitteln leichter löslichen Benzyllderivat 75d wurden eine Reihe von Kondensationsreaktionen unter Knoevenagel-Bedingungen⁹⁸ durchgeführt. So entsteht mit Malononitril durch längeres Erhitzen in Toluol in Gegenwart von

β -Alanin und Eisessig unter gleichzeitiger azeotroper Entfernung des freigesetzten Wassers (Methode A) das Produkt 107b, das in Form orangeroter Plättchen anfällt. Die Lösung ist ebenfalls orange.

Analog verläuft die Reaktion mit Cyanessigsäureethylester, die zu dem rotbraunen Derivat 108 führt.

Die mit Rhodanin in hoher Ausbeute entstehende Verbindung 109 bildet grün-goldene Plättchen; ihre Lösung ist intensiv rotviolett.

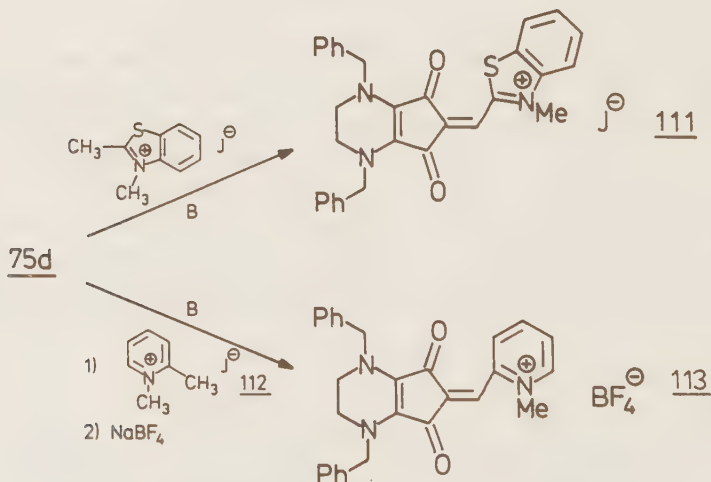
Mit Malonsäurediethylester, 1,3-Indandion oder aktivierten Aromaten wie 2,6-Di-tert.butyl-phenol oder Phenylmalononitril wurden die gewünschten Produkte nicht isoliert.



Auch methylsubstituierte heterocyclische Salze kondensieren mit 75d glatt zu tiefenfarbigen Produkten. Die Reaktion mit 2,3-Dimethyl-benzthiazolium-jodid (110) in Ethanol mit Piperidin als Base (Methode B) ergibt das Salz 111, das in Form schwarzer

Kriställchen anfällt. Seine Lösungen in organischen Solventien sind blau bis blaugrün, im Durchlicht rot. Eine korrekte CH-Analyse ergibt sich, wenn man ein halbes Äquivalent Kristallwasser dazurechnet.

Mit 1,2-Dimethyl-pyridinium-jodid (112) entsteht unter nachfolgenden Anionenaustausch das Produkt 113, das als Festkörper schwarz und in Lösung intensiv blutrot ist. 113 ließ sich nicht weiter reinigen; es wurden deshalb nur ^1H -NMR- und IR-Spektren angefertigt.



Die spektroskopischen Daten der Produkte 107, 108, 109, 111 und 113 sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6: Spektroskopische Daten von 107, 108, 109, 111 und 112

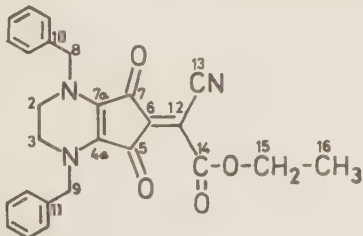
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
107a	3.55 bs (DMSO- $[\text{D}_6]$)	2208 m 1621 s 1565 s 1514 s 1347 s	254 (4.25) 305 (3.99) 423 (4.16) 500 (4.72) (CH_3CN)
107b	3.44 s 4H $-\text{CH}_2-$ 5.28 s 4H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 7.29 s 10H Ph-H (CDCl_3)	2213 m 1623 s 1550 s 1517 s 1343 s	256 (4.33) 305 (4.11) 425 (4.21) 505 (4.71) (CH_3CN)
108	1.37 t 3H $-\text{CH}_3$ I=7 Hz 3.28 s 4H $\text{N}-\text{CH}_2-$ 4.37 q 2H $\text{O}-\text{CH}_2-$ I=7 Hz 5.25 bs 4H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 7.28 s 10H Ph-H (CDCl_3)	2199 m 1726 m 1628 s 1539 s 1345 s 1280 s 1252 s	249 (4.29) 259 (sh; 4.27) 275 (sh; 4.18) 428 (sh; 4.29) 484 (4.50) (CH_2Cl_2)
109	3.22 s 4H $-\text{CH}_2-$ 5.12 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 5.21 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 7.20 s 10H Ph-H (CDCl_3)	1702 w 1667 w 1616 s 1517 s 1437 s 1340 s 1204 s	257 (4.47) 321 (4.14) 355 (4.11) 372 (4.10) 467 (4.09) 574 (4.77) (CH_2Cl_2)

Fortsetzung von Tabelle 6:

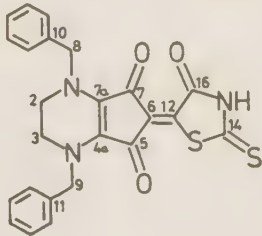
111	3.52 s 4H -CH ₂ -	1617 m	247 (4.47)
	4.26 s 3H N-CH ₃	1528 s	268 (sh; 4.26)
	5.36 bs 4H -CH ₂ -Ph	1336 m	306 (4.00)
	6.96 s 1H	1324 m	365 (4.06)
	7.35 s 10H Ph-H		386 (4.05)
	7.71 mc 2H Ar-H		430 (4.08)
	8.25 mc 2H Ar-H (DMSO-[D ₆])		442 (4.08) 611 (4.84) (CH ₂ Cl ₂)
113	3.33 bs 4H -CH ₂ -	1622 s	
	4.23 s 3H N-CH ₃	1550 s	
	5.15 bs 2H -CH ₂ -Ph	1507 s	
	5.23 s 2H -CH ₂ -Ph	1454 m	
	6.81 s 1H	1437 m	
	7.22 s 5H Ph-H	1343 m	
	7.26 s 5H Ph-H	1282 m	
	7.73-8.48 m 4H Ar-H (DMSO-[D ₆])	1247 m 1084 s	
Verb.	¹³ C-NMR δ [ppm] (CDCl ₃)		
108	13.96 q C-16	135.03 s	C-10, C-11
	45.01 t C-2, C-3	141.03 s	C-4a, C-7a
	53.64 t C-8, C-9	141.24 s	"
	62.73 t C-15	146.51 s	C-6
	95.86 s C-12	161.99 s	C-14
	115.13 s C-13	173.83 s	C-5, C-7
	128.36 d Ar-Ca)	173.92 s	"
	128.97 d "		
a) genauere Zuordnung nicht möglich			

Fortsetzung von Tabelle 6:

Verb.	^{13}C -NMR δ [ppm] (CDCl_3)			
109	44.92	t	C-2, C-3	133.06 s C-6
	45.49	t	"	135.30 s C-10, C-11
	53.49	t	C-8, C-9	140.36 s C-4a, C-7a
	53.70	t	"	142.82 s "
	123.12	s	C-12	165.32 s C-16
	128.27	d	Ar-Ca)	173.86 s C-7
	128.43	d		177.89 s C-5
	128.94	d		196.30 s C-14
	a) genauere Zuordnung nicht möglich			



108



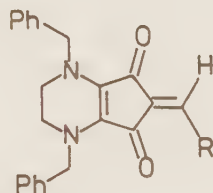
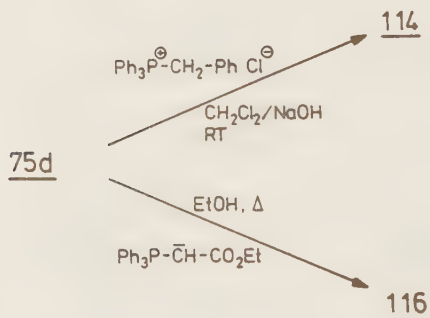
109

2.1.3. Wittig-Reaktionen

Setzt man 75d mit Benzyltriphenylphosphoniumchlorid in Methylenchlorid in Gegenwart wäßriger Natronlauge um, so erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung in mittlerer Ausbeute das orange-rote Produkt 114. Mit Allyltriphenylphosphoniumbromid entstand unter denselben Reaktionsbedingungen in nur sehr geringen Mengen eine orangefarbene Substanz, die nicht weiter untersucht wurde. Beim Versuch, mit Methyltriphenylphosphoniumjodid den Grundkörper 115 der aminosubstituierte Fulvenchi-

none zu gewinnen, wurde als Base Kalium-tert. Butanolat verwendet. Allerdings ließ sich dabei nur ein gelber, zersetzlicher Feststoff isolieren, der nicht weiter charakterisiert werden konnte.

Stabile isolierbare Phosphin-Ylide lassen sich auch direkt einsetzen. Erhitzen von 75d mit Triphenylphosphin-carbethoxymethylen in Ethanol führt zu dem intensiv gelben Derivat 116, das in organischen Solventien eine gelbgrüne Fluoreszenz zeigt.



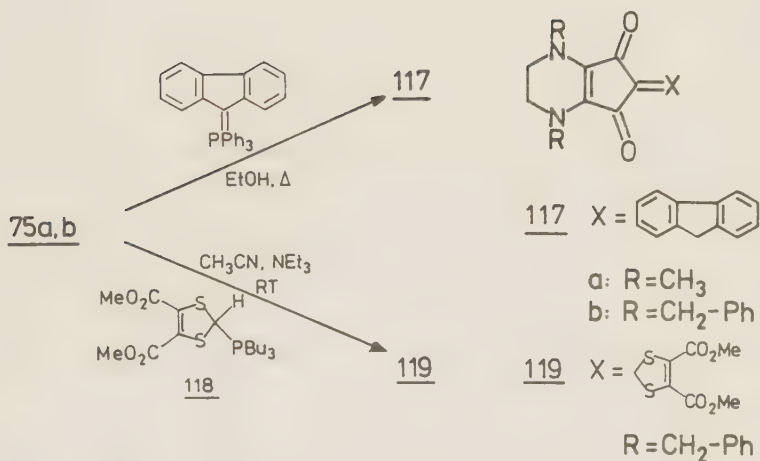
114: R = Ph

115: R = H

116: R = CO₂Et

Auf die selbe Weise lassen sich auch die Fulvalenchinone 117 in hohen Ausbeuten erhalten. 117a bildet grünbraune Nadelchen, 117b goldene Plättchen. Die Lösungen der Produkte sind in beiden Fällen leuchtend rot.

Die Reaktion von 75d mit dem Phosphoniumsalz 118 bei Raumtemperatur in Acetonitril mit Trimethylamin als Base führt in ebenfalls guter Ausbeute zu dem Dithiafulvalenchinon 119, das als Festsubstanz schwarz ist und in Lösung eine orange Farbe aufweist.



Die spektroskopischen Daten der Verbindungen 114, 116, 117 und 119 sind Tabelle 7 aufgeführt.

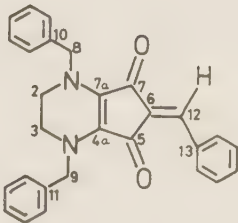
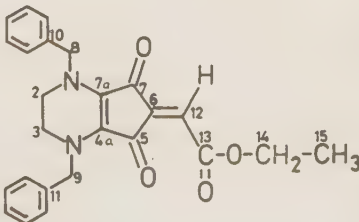
Tabelle 7: Spektroskopische Daten von 114, 116, 117 und 119

Verb.	¹ H-NMR δ [ppm] (CDCl ₃)	IR (KBr) ν̄ [cm ⁻¹]	UV/Vis λ _{max} [nm] (lg ε) (CH ₂ Cl ₂)
114	3.07 s 4H -CH ₂ -	1624 s	247 (sh; 4.20)
	5.08 bs 4H -CH ₂ -Ph	1576 s	274 (sh; 4.28)
	7.18 s 15H Ph-H	1563 s	290 (4.33)
	8.03 mc 1H	1507 s	297 (sh; 4.32)
		1437 m	443 (4.42)
		1350 m	470 (sh; 4.37)
		1244 m	

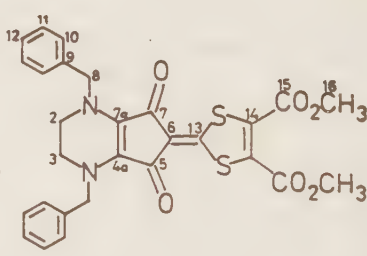
Fortsetzung von Tabelle 7:

Verb.	$^1\text{H-NMR } \delta[\text{ppm}]$ (CDCl_3)	IR (KBr) $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ) (CH_2Cl_2)
116	1.37 t 3H $-\text{CH}_3$ I=7 Hz 3.18 s 4H $-\text{N-CH}_2-$ 4.43 q 2H $-\text{O-CH}_2-$ I=7 Hz 5.22 bs 4H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 6.38 s 1H 7.31 s 10H Ph-H	1716 m 1633 s 1569 s 1521 s 1441 m 1349 m 1246 s	241 (sh; 4.26) 255 (4.29) 411 (sh; 4.29) 442 (4.37)
117a	3.18 s 4H $-\text{CH}_2-$ 3.44 s 6H $-\text{CH}_3$ 6.16-8.56 m 8H Ar-H	1621 s 1514 s 1442 s 1411 s 1339 s	257.5 (4.70) 336 (4.05) 529 (sh; 4.45) 557 (4.53)
117b	3.08 s 4H $-\text{CH}_2-$ 5.19 s 4H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 7.30 s 10H Ph-H 6.15-8.65 m 8H Ar-H	1617 s 1601 s 1514 s 1443 m 1341 s 1246 m	258 (4.68) 337 (4.08) 528 (sh; 4.45) 554 (4.51)
119	3.00 s 4H $-\text{CH}_2-$ 3.79 s 6H $-\text{O-CH}_3$ 4.89 s 4H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 7.14 s 10H Ph-H	1716 m 1623 s 1596 s 1357 m 1250 s	323 (4.31) 431 (sh; 4.43) 444 (4.45)

Fortsetzung von Tabelle 7:

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)				
114	45.25	t	C-2, C-3	138.78 s C-13 ^{b)}	
	45.49	t	"	181.28 s C-7, C-5	
	53.07	t	C-8, C-9	182.22 s "	
	53.34	t	"		
	127.64	d	Ar-C ^{a)}		
	128.03	d			
	128.12	d			
	129.09	d			
	129.97	d			
	131.91	d	C-12		
	134.51	s	C-10, C-11 ^{b)}		
	135.94	s	C-6 ^{b)}		
	136.85	s	C-4a, C-7a ^{b)}		
116	14.21	q	C-15	140.42 s C-6	
	45.10	t	C-2, C-3	166.01 s C-13	
	53.19	t	C-8, C-9	177.40 s C-5, C-7	
	53.40	t	"	178.64 s "	
	61.00	t	C-14		
	114.31	d	C-12		
	127.88	d	Ar-C ^{a)}		
	128.15	d			
	128.27	d			
	128.82	d			
	136.12	s	C-10, C-11		
	136.24	s	"		
	138.15	s	C-4a, C-7a		
139.03	s	"			
	a) genauere Zuordnung nicht möglich				
	b) Zuordnung nicht gesichert				

Fortsetzung von Tabelle 7:

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)			
119	45.56	t	C-2, C-3	160.14 s C-15
	53.34	q	C-16	181.13 s C-5, C-7
	53.58	t	C-8	
	115.79	s	C-14	
	127.58	d	C-12	
	128.09	d	C-10	
	128.63	d	C-11	
	132.48	s	C-6	
	135.51	s	C-4a, C-7a ^{b)}	
	136.94	s	C-9 ^{b)}	
	138.12	s	C-13 ^{b)}	
				
	a) genauere Zuordnung nicht möglich			
	b) Zuordnung nicht gesichert			

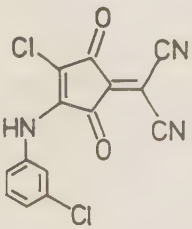
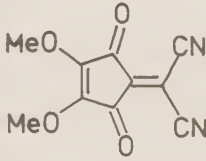
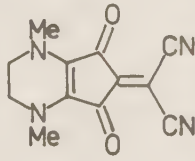
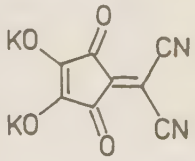
2.1.4. Diskussion der spektroskopischen Daten der Fulvenchinone 107, 108, 111, 113 und 114, sowie der Fulvalenchinone 109, 118 und 119.

2.1.4.1. IR-Spektren

Im Vergleich zu denen der Edukte 75a,d fehlt in den IR-Spektren der Produkte die der zentralen Carbonylfunktion zuzuordnende Bande oberhalb 1700 cm^{-1} . Damit ist belegt, daß allein die mittlere ketonartige C=O-Gruppe mit den Nucleophilen reagiert hat. Die Schwingungen der amidartigen C=O-Funktionen treten, ähnlich wie bei 75, zwischen 1616 und 1624 cm^{-1} auf. Bei den estersubstituierten Derivaten 108 und 116 erscheinen diese Banden bei 1628 bzw. 1633 cm^{-1} .

Die Verbindungen 107 und 108 weisen die für konjugierte Nitrile typischen Banden⁷⁷ bei 2208 (107a) und 2213 cm^{-1} (107b) bzw. bei 2208 cm^{-1} im Fall von 108 auf. Lage und Intensität der CN-Banden geben Aufschluß über die Ladungsdichte an der semicyclischen Methylengruppe. Die Banden der mit Donorresten in Konjugation stehenden CN-Funktionen treten bei niedrigeren Wellenzahlen auf; in der Regel sind sie intensiver und aufgespalten. Ähnlich wie die zentrale Carbonylgruppe von Cyclopententrionen (siehe Tabelle 2) werden auch die CN-Schwingungen dicyanmethylensubstituierter Krokonsäurederivate - wenn auch nur geringfügig- durch Donorreste beeinflusst (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: CN-Schwingungsfrequenzen einiger dicyanmethylensubstituierter Krokonsäurederivate ($\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ [cm^{-1}])

 120⁴⁶ 2250	 86²⁶ 2220	 107a 2208	 18a²⁶ 2180 2100
--	--	---	---

Während die CN-Bande von 120 bei 2250 cm^{-1} liegt, bewirken die Methoxygruppen von 86 bereits eine Verschiebung nach 2220 cm^{-1} . Das Dimethylaminoderivat 34a zeigt wie 86 eine CN-Schwingung bei 2218 cm^{-1} . Die Bande von 107a ist nochmals um 10 cm^{-1} verschoben, was auf eine optimale Konjugation der Aminogruppen

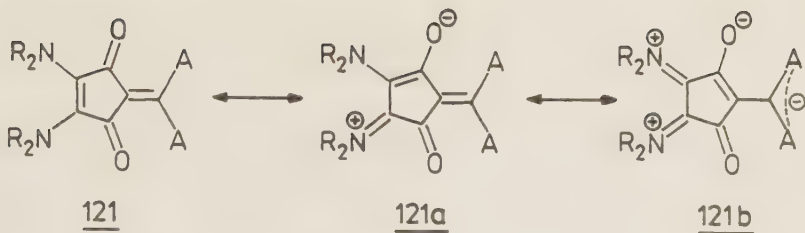
mit den C=O- und CN-Gruppen hindeutet. Die kleinste Schwingungsfrequenz weist das Pseudooxokohlenstoffdianion 18a (Krokonatorange) auf. In diesem Fall ist die Bande stark aufgespalten.

2.1.4.2. ^1H -NMR-Spektren

Der Ersatz der zentralen C=O-Gruppe durch unterschiedliche Acceptor- oder Donorfunktionen hat einen minimalen Effekt auf die Alkylsubstituenten an den Stickstoffatomen. Während die Signale der benzyllischen Methylengruppen bei den Produkten 107, 108 und 116 im gleichen Bereich wie auch bei 75d ($\delta=5.26$ ppm) auftreten, bewirkt der starke Acceptor in 111 eine geringfügige Tieffeldverschiebung um etwa 0.1 ppm. Leicht hochfeldverschoben sind dagegen die Methylensignale in den Spektren von 109, 113, 114 und 117b (siehe Tabellen 6 und 7). Die stark unsymmetrisch substituierten Verbindungen 109 und 113 geben dabei jeweils zu zwei Signalen bei 5.12 und 5.21 ppm (109) bzw. bei 5.15 und 5.23 ppm (113) Anlaß. Eine deutliche Hochfeldverschiebung gegenüber 75d ist bei der donorsubstituierten Verbindung 119 zu vermerken. In diesem Fall erscheint das Signal bei 4.89 ppm.

2.1.4.3. ^{13}C -NMR-Spektren

Erwartungsgemäß haben die Substituenten an der exocyclischen Methylengruppe einen signifikanten Einfluß auf die Signallagen im ^{13}C -NMR-Spektrum. An den mit den chemischen Verschiebungen (siehe Tabelle 9) konform gehenden Ladungsdichten an den Zentren 1,2,5 und 6 (siehe 121) zeigt sich, daß bei acceptorsubstituierten Spezies wie 34c, 108 und 116 neben der Fulvenstruktur 121 auch die dipolaren Grenzstrukturen 121a,b zur Geltung kommen.

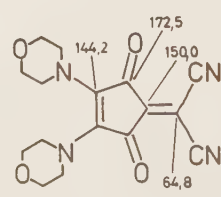
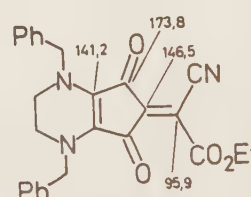
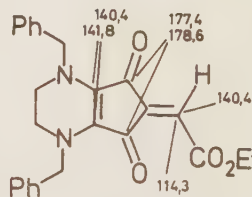
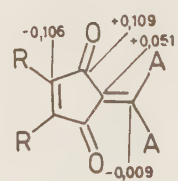
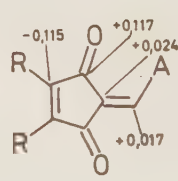
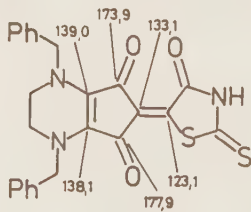
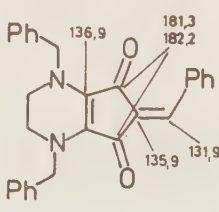
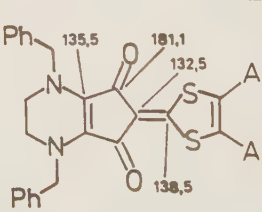
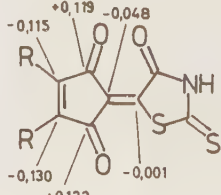
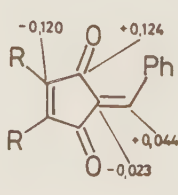
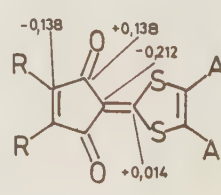


Einer stark erhöhten negativen Ladungsdichte am Zentrum 6 entspricht in der Tat die Hochfeldlage des entsprechenden Signals bei 34c (siehe Tabelle 9). Die Verschiebungsdifferenz der Signale von C-2 und C-6 beträgt hier 85.2 ppm, was die starke Polarisierung der Doppelbindung bestätigt. Mit abnehmender Zahl und Stärke der Acceptorreste wird daraufhin das dem C-Atom 6 zuzuordnende Signal beträchtlich tieffeldverschoben. Gegenläufig verhält sich die Ladungsdichte an C-2; sie nimmt in der angegebenen Reihenfolge zu, was sich in der Hochfeldverschiebung des zugehörigen Signals äußert. Die Differenz der chemischen Verschiebungen der Zentren 2 und 6 nimmt ab und die Bindung wird zusehends unpolarer. Bei dem Rhodaninderivat 109 unterscheiden sich die beiden Signale nur mehr um etwa 10 ppm, was einem Ausgleich der Ladungsdichten nahekommt (siehe Tabelle 9). Ebensowenig polar ist die Doppelbindung in 114. Eine deutliche Umkehrung der Ladungsdichten wird durch die als schwache Donoren wirkenden S-Atome in 119 hervorgerufen. In diesem Fall liegt das Signal von C-2 um 6 ppm weiter im Tieffeld als das von C-6.

In geringerem Maße wie die semicyclische Methylengruppierung werden auch die übrigen C-Atome des Rings beeinflusst. Die Ladungsdichten an den Carbonylkohlenstoffen nehmen in der angegebenen Reihenfolge ab (siehe Tabelle 9); die Signale werden entsprechend tieffeldverschoben. Einen Sonderfall stellt dabei 109 dar, bei dem im Rhodaninteil sowohl ein Acceptor (C=O), als

Tabelle 9: ^{13}C -Daten von 34c⁴⁶, 108, 116, 109, 114 und 119 im Vergleich mit den nach PPP berechneten Ladungsdichten⁸² δ [ppm]

(Für die Berechnung wurden die Standardparameter für $\text{R}=\text{NH}_2$ und $\text{A}=\text{COR}$ verwendet.)

 <u>34c</u>	 <u>108</u>	 <u>116</u>
		
 <u>109</u>	 <u>114</u>	 <u>119</u>
		

auch ein Donor (S) zur Wirkung kommt. Die Carbonyl-C-Atome unterscheiden sich hier um 4 ppm, bei den anderen unsymmetrisch substituierten Derivaten dagegen nur um ca. 1.2 ppm.

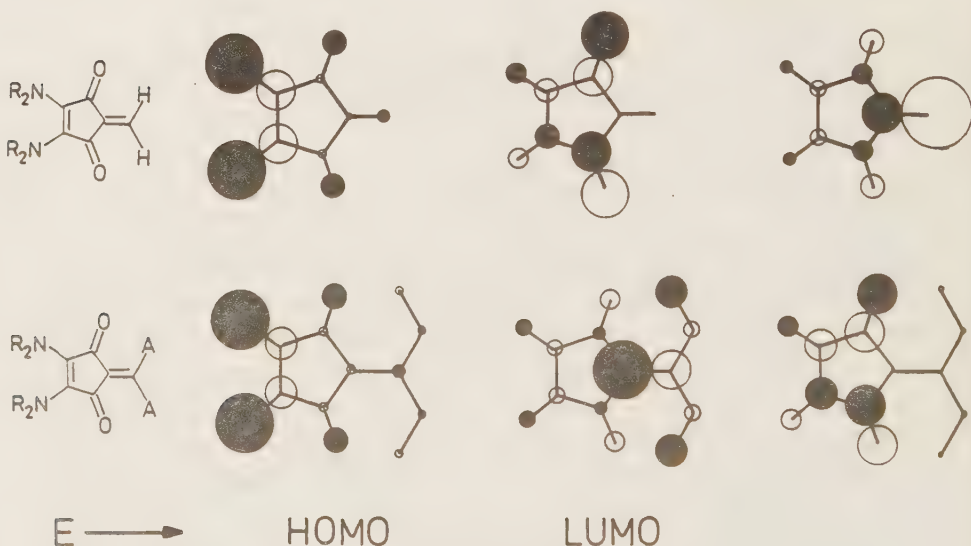
Die Signale der restlichen ungesättigten Ringatome schließlich werden mit abnehmender Acceptorstärke geringfügig hochfeldverschoben.

2.1.4.4. Elektronenspektren

Die Farben der Fulvenchinone 107, 108, 111, 114 und 116 werden im wesentlichen durch zwei intensive Absorptionsbanden oberhalb 440 nm bestimmt. Aus PPP-Rechnungen⁸² geht hervor, daß auch hier - wie bei den Krokonsäurediamiden (siehe Kap. 1.2.3.4.) - der HOMO-LUMO-Übergang einer intramolekularen Elektronendichteververschiebung von den Stickstoffatomen des Piperazinrings auf die Kohlenstoffatome der semicyclischen Methylengruppe und die daran gebundenen Substituenten entspricht. Der nächst kürzerwellige dagegen ist in erster Linie mit einem Ladungsdichtetransfer innerhalb der indigoiden Teilstruktur verbunden.

Der Einfluß unterschiedlicher Substituenten am C-Atom 6 (121) läßt sich mit Hilfe der Grenzorbitale erklären (siehe Abbildung 3). Das HOMO des Grundkörpers 115 aminosubstituierter Fulvenchinone weist am exocyclischen C-Atom einen kleinen Koeffizienten, das LUMO eine Knotenebene auf. Im darüberliegenden MO ist der Koeffizient an diesem Zentrum sehr groß. Durch Acceptorreste wird demnach das HOMO energetisch leicht abgesenkt, wohingegen das LUMO unbeeinflußt bleibt. Das höhere MO dagegen wird stark, sogar bis unter das Niveau des LUMOs abgesenkt. Mit zunehmender Acceptoranzahl und -stärke wird das längstwellige Maximum demzufolge merklich bathochrom verschoben. Die berechneten Energieniveaus der Grenzorbitale von 107b, 108, 114 und 116 sowie des Grundkörpers 115 und ihre gemessenen spektroskopischen Daten sind in Abbildung 4 dargestellt.

Abbildung 3: Grenzorbitale des Grundkörpers 115 sowie eines di-acceptorsubstituierten Derivats (107, 108) (PPP)

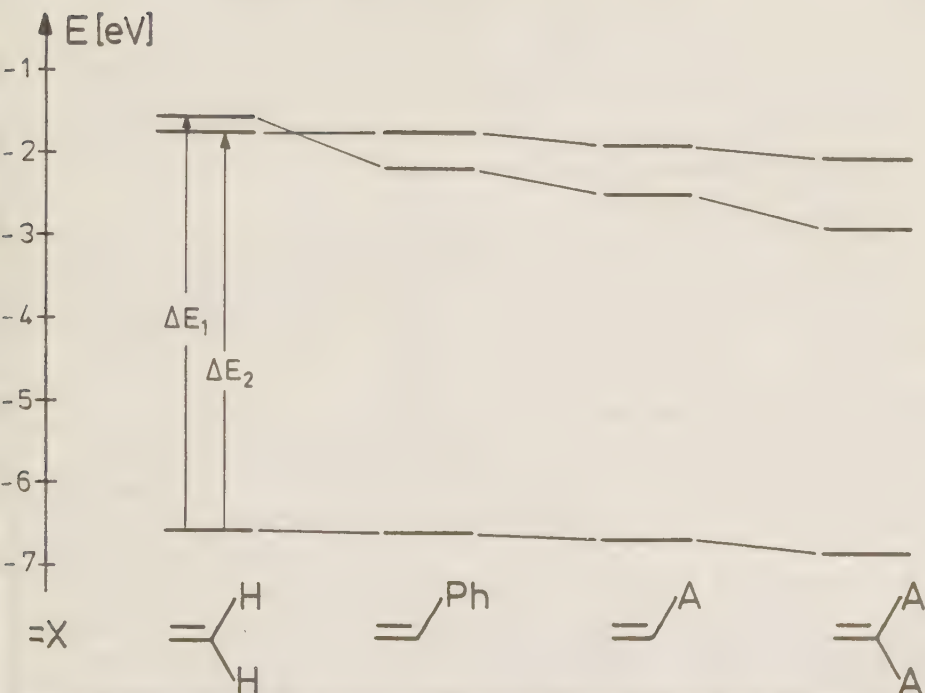


Erwartungsgemäß zeigen die Dicyanmethylderivate **107** die längstwelligen Banden dieser Reihe. Die HOMO-LUMO-Übergänge treten bei 500 (**107a**) bzw. 505 nm (**107b**) auf, die nächst kürzerwelligen, etwas weniger intensiven, bei 423 bzw. 425 nm. Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität wird das längstwellige Maximum leicht hypsochrom, das kürzerwellige bathochrom verschoben.

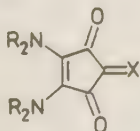
Der Ersatz eines Cyanrests durch eine Estergruppe (**108**) hat eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Bande zur Folge. Dieser Effekt ist auf eine Drehung der Estergruppe aus der Molekülebene und die damit verbundene Störung der Resonanz zurückzuführen. Sowohl das HOMO, als auch das LUMO acceptorsubstituierter Fulvenchinone weisen zwischen dem C-Atom 6 (**121**)

Abbildung 4: Energieniveaus der Grenzorbitale von 115, 114, 116 und 107 im Vergleich zu den gemessenen längstwelligen Absorptionsmaxima

(für die Berechnung wurden die Standardparameter für $R = \text{NH}_2$ und $A = \text{COR}$ verwendet)



ΔE_1	5.019	4.867	4.864	4.861
ΔE_2	4.873	4.399	4.245	3.927
λ_{max}		443 (4.42)	411 (sh; 4.29)	425 (4.21)
[nm]		470 (sh; 4.37)	442 (4.37)	505 (4.71)



und den Acceptorgruppen bindende Wechselwirkungen auf, wobei die Koeffizienten im HOMO klein, im LUMO dagegen groß sind (siehe Abbildung 3). Folglich wird das HOMO von 108 relativ zu dem von 107 geringfügig, das LUMO stark angehoben. Das über dem LUMO liegende MO hat an den entsprechenden Zentren vernachlässigbar kleine Koeffizienten und bleibt daher unbeeinflusst. 108 weist demzufolge einen größeren HOMO-LUMO-Abstand auf als 107, einen etwas kleineren dagegen zwischen dem HOMO und dem höhergelegenen MO. Der Einfluß der sterischen Hinderung der Resonanz auf die Lage der Grenzorbitale wurde von Heilbronner und Gerdil am Beispiel von Azulenketonen untersucht⁹⁹.

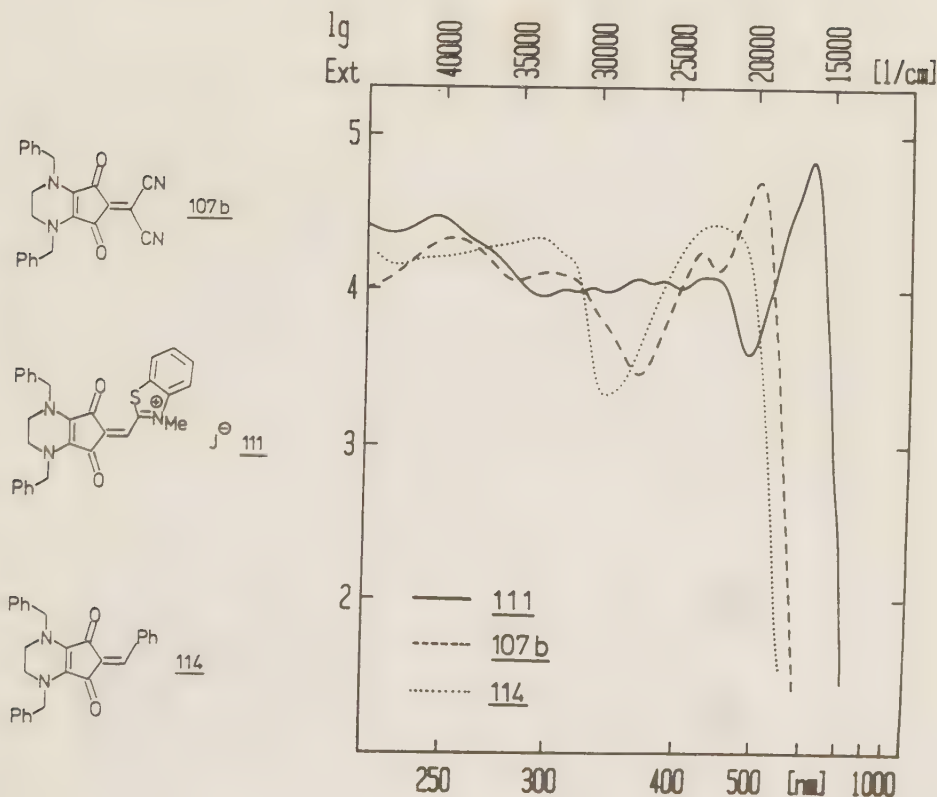
Im Vergleich zu 107 und 108 liegen die längstwelligen Banden der monosubstituierten Verbindungen 114 und 116 dichter zusammen. Bei 114 verschmelzen sie beinahe zu einem einzigen breiten Maximum.

Auch die Estergruppe der Verbindung 116 ist aus der Molekülebene herausgedreht, was sich mit Hilfe eines Molekülmodells veranschaulichen läßt. Das längstwellige Maximum tritt demnach wesentlich kürzerwellig auf als nach der PPP-Rechnung erwartet.

Einen besonderen Fall stellt das Benzthiazoliumsalz 111 dar, dessen Farbe sowohl durch den starken Acceptor an der semi-Methylengruppe, als auch durch das expandierte π -System bestimmt wird. Die Verbindung weist ein sehr intensives längstwelliges Maximum bei 611 nm sowie eine Reihe von Banden geringerer ähnlicher Intensität unterhalb von 442 nm auf. Der PPP-Rechnung zufolge liegen die Grenzorbitale von 111 energetisch wesentlich tiefer als die der anderen Fulvenchinone.

Die UV/Vis-Spektren der Derivate 107b, 111 und 114 sind in Abbildung 5 dargestellt.

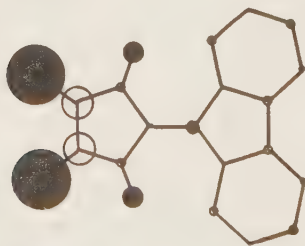
Abbildung 5: UV/Vis-Spektren von 107b, 111 und 114



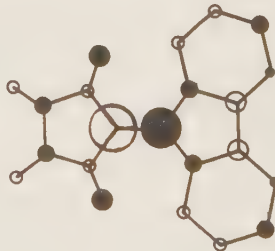
Ebenfalls nicht mehr so einfach zu interpretieren sind die Elektronenspektren der Fulvalenchinone 109, 117a,b und 119. Es treten jeweils mehrere Banden und Schultern im Bereich des sichtbaren Lichts auf (siehe Abbildung 6). PPP-Rechnungen ergaben, daß auch hier der längstwellige Übergang mit einem Ladungsdichtetransfer vom Cyclopentendionsystem auf den ankondensierten Ring verbunden ist.

Von den genannten Verbindungen absorbiert das Rhodaninderivat 109 am langwelligsten. Das Spektrum zeigt ein sehr intensives längstwelliges Maximum bei 574 nm, gefolgt von mehreren weniger intensiven Banden.

Die Fluorenylidenverbindungen 117a,b weisen längstwellige Maxima bei 557 bzw. 554 nm auf. 117b absorbiert demnach um 94 nm bathochromer als das Phenylderivat 114. Die starke Rotverschiebung ist nicht allein auf das ausgedehntere π -System zurückzuführen; sie ist auch ein Indiz für die Verdrillung der Doppelbindung zwischen dem Cyclopentendionring und dem sterisch anspruchsvollen Fluorenylrest. Dadurch wird das LUMO, das an dieser Stelle eine antibindende Wechselwirkung aufweist, energetisch stark abgesenkt, so daß das längstwellige Maximum entsprechend bathochrom verschoben wird. Ein ähnlicher Effekt wurde auch bei dem sterisch gehinderten Tetraphenyl-o-chinodimethan gefunden¹⁰⁰.



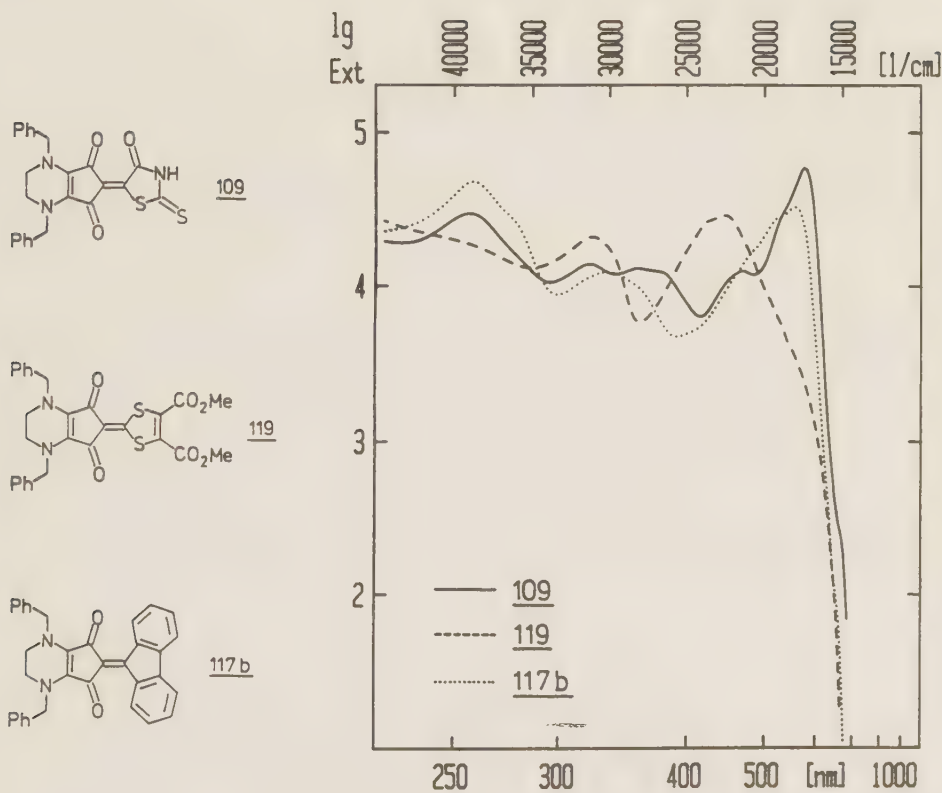
HOMO



LUMO

Wesentlich kürzerwelliger als 109 und 117 absorbiert dagegen erwartungsgemäß das schwach donorsubstituierte Fulvalenchinon 119. In diesem Fall tritt die längstwellige Bande bei 444 nm auf. Sie ist sehr breit und zeigt noch eine schwache Schulter oberhalb 500 nm.

Abbildung 6: UV/Vis-Spektren von 109, 117b und 119

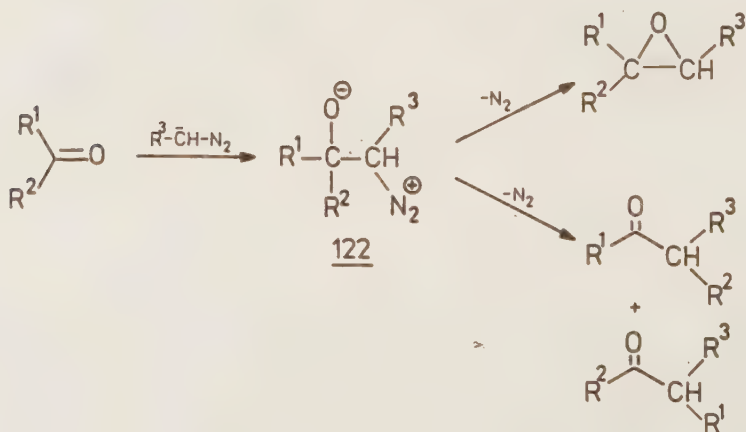


2.2. Umsetzung von 75 mit Diazomethan

2.2.1. Allgemeines

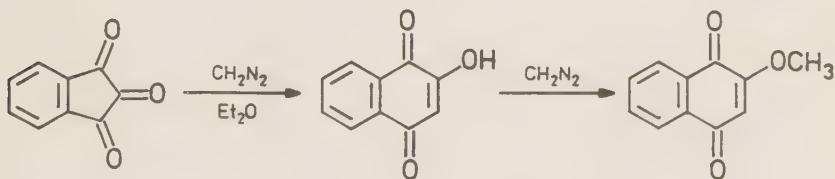
Reaktionen von Ketonen mit aliphatischen Diazoverbindungen sind seit langem bekannt und wurden bis dato von mehreren Arbeitskreisen eingehend studiert¹⁰¹.

Aus der primär gebildeten instabilen Additionsverbindung 122 können dabei, je nach Reaktionsbedingungen unterschiedliche Produkte entstehen. Nach Abspaltung von Stickstoff kann zum einen ein Epoxidring geschlossen werden; andererseits ist durch 1,2-sigmatrope Umlagerung die Bildung eines neuen homologen Ketons möglich. Unsymmetrische Ausgangsketone ($R^1 \neq R^2$) führen dabei zu zwei Isomeren. Die Produkte sind nun in der Lage, mit überschüssiger Diazoverbindung im gleichen Sinne weiterzureagieren. Geschwindigkeit und Produktverhältnis lassen sich in der Regel durch Zusatz von Katalysatoren wie beispielsweise protische Lösungsmittel (Wasser, Alkohol) oder Lewis-Säuren steuern^{102,103}.

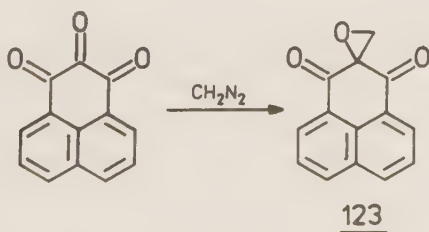


Cyclische Ketone reagieren unter Bildung von Spirooxiranan oder unter Ringerweiterung. Die Umsetzung stellt somit einen einfachen und häufig angewendeten Weg dar, höhergliedrige Ringsysteme zu erhalten¹⁰⁴.

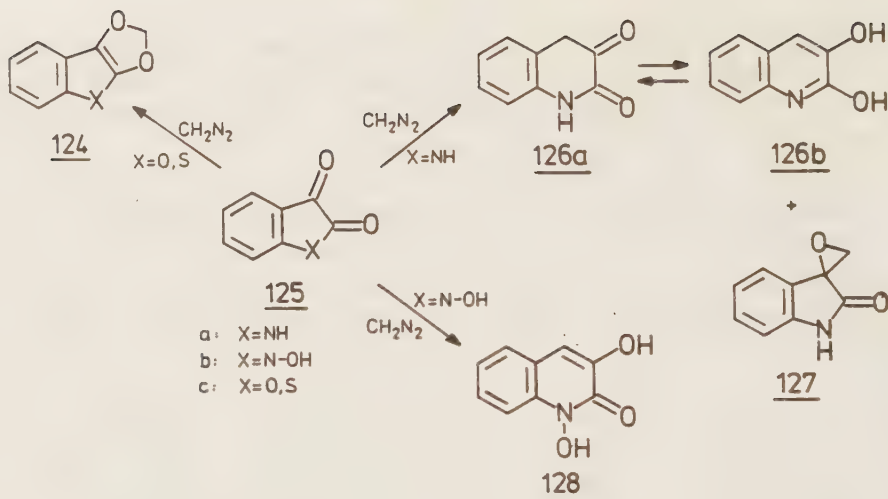
Reaktionen vicinaler Polyketone wurden in jüngerer Zeit von verschiedenen Arbeitskreisen beschrieben. Indantrion führt mit überschüssigem Diazomethan in trockenem Ether zu 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, das leicht weiter zum 2-Methoxyderivat methyliert wird¹⁰⁵.



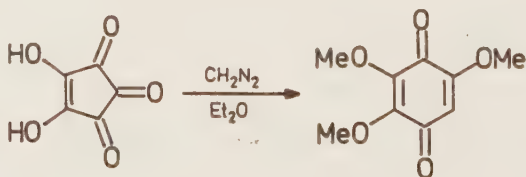
2,3-Dihydrophenalen-1,2,3-trion liefert dagegen ausschließlich das Epoxid 123¹⁰⁶.



Isatin (125a) ergibt neben dem Epoxid 127 das ringerweiterte Produkt 126a, das zu 126b tautomerisiert. In Gegenwart eines Überschusses an Diazomethan wird 127b ein- oder zweifach O-methyliert¹⁰³. Aus N-Hydroxy-isatin (125b) entsteht das Chinolon 128¹⁰⁷. Die entsprechenden O- und S-Derivate 125c reagieren stattdessen zu cyclischen Acetalen (124)¹⁰⁸.



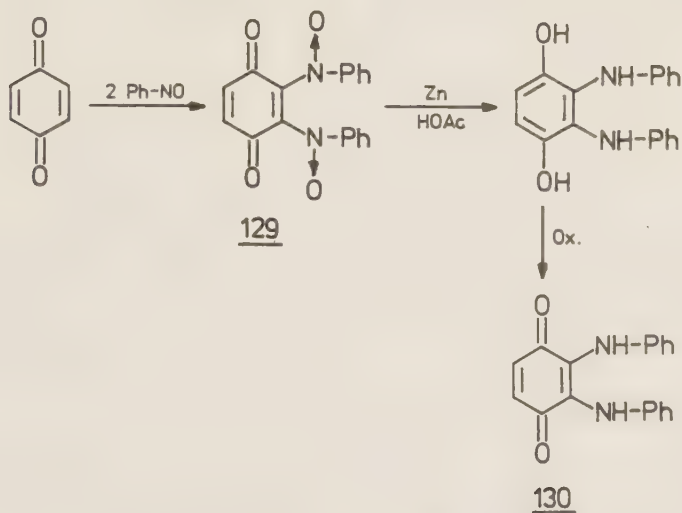
Die Umsetzung von Krokonsäure mit überschüssigem Diazomethan in etherischer Lösung wurde von japanischen Autoren beschrieben¹⁰⁹. Sie erhielten in hoher Ausbeute das gelbe Trimethoxy-1,4-benzochinon.



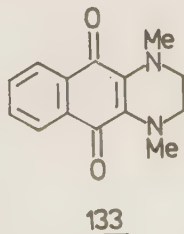
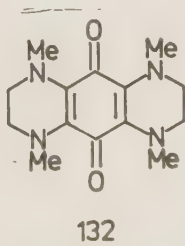
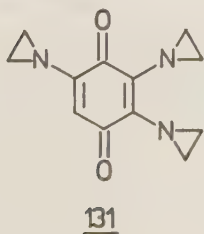
Es besteht demnach eine reelle Chance, aus Krokonsäurediamiden 2,3-Diamino-1,4-benzochinone zu gewinnen.

Bisher ist nur ein einziges Beispiel für 2,3-diaminosubstituierte Naphthochinone bekannt. Pummerer und Gündel¹¹⁰ synthetisierten 1937 das tiefgrüne 2,3-Dianilino-1,4-benzochinon (130). über mehrere Stufen, ausgehend von 1,4-Benzochinon und Nitroso-

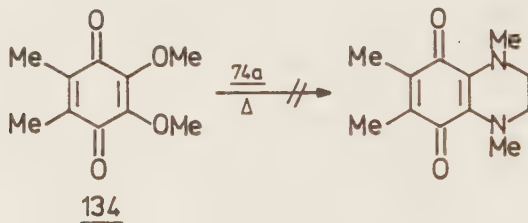
benzol. Das dabei zunächst in mäßiger Ausbeute entstehende Zwischenprodukt 129 läßt sich mit Zinkstaub in Eisessig zu 2,3-Dianilino-hydrochinon reduzieren, das durch Oxidation in 130 übergeht.



In neuerer Zeit beschrieb Gauss¹¹¹ die Synthese einer Reihe von Aziridino-1,4-benzochinonen aus Methoxychinonen. Er erhielt dabei allerdings stets nur 2,5- und 2,6-Derivate sowie Tris-aziridino-1,4-benzochinon (131). Aziridinosubstituierte 1,4-Benzochinone, insbesondere die unter dem Namen Trenimon bekannte Verbindung 131, zeigen eine beachtliche cytostatische Wirksamkeit¹¹².



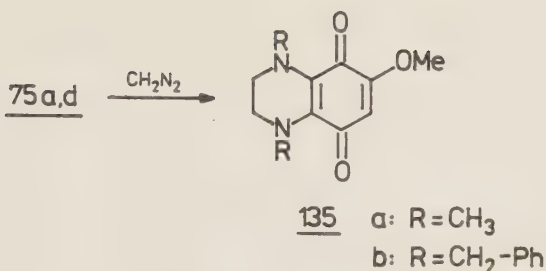
Die tieffarbigen cyclischen Derivate 132¹¹³ und 133¹¹⁴ wurden aus Tetramethoxy-1,4-benzochinon bzw. 2,3-Dimethoxy-1,4-naphthochinon hergestellt. Der Versuch, auf dieselbe Weise ein entsprechendes 2,3-Diamino-1,4-benzochinon aus der Vorstufe 134 zu gewinnen, führte dagegen zu keinem Erfolg¹¹⁵.



2.2.2. Cyclische 2,3-Diamino-1,4-benzochinone

Das Krokonsäurediamid 75a, in einem Gemisch von Ether, Methanol und geringen Mengen Wasser mit Diazomethan umgesetzt, ergibt nach längerer Reaktionszeit in nur geringen Mengen das 1,4-Benzochinon 135a. Die niedrige Ausbeute ist dabei auf die schlechte Löslichkeit von 75a in diesen Lösungsmitteln zurückzuführen. Auch durch die Wahl anderer Solvensgemische, wie z.B. Acetonitril/Methanol/Ether oder Ether/Methanol läßt sich die Ausbeute nicht steigern.

Wesentlich schneller und glatter reagiert dagegen das leichter lösliche Edukt 75d. Die Umsetzung in Ether/Methanol führt zu dem Produkt 135b in ca. 40% Ausbeute. Aus den Diamiden 75b,e lassen sich die gewünschten Produkte nicht erhalten. Ob bei diesen Reaktionen auch Epoxide anfallen, wurde nicht untersucht.

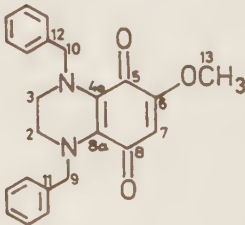


135a,b sind in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und daher schwer zu kristallisieren. Die Kristalle sind schwarz, die Lösungen in unpolaren Solventien violett, in polaren blau. Die spektroskopischen Daten von 135a,b sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Spektroskopische Daten von 135

Verb.	¹ H-NMR δ [ppm] (CDCl ₃)	IR (KBr) ν̃ [cm ⁻¹]	UV/Vis λ _{max} [nm] (lg ε) (CH ₂ Cl ₂)
135a	2.77 s 3H N-CH ₃	1633 s	244 (sh; 3.93)
	2.99 mc 4H -CH ₂ -	1541 s	297 (4.00)
	3.03 s 3H N-CH ₃	1370 s	300 (sh; 3.99)
	3.74 s 3H O-CH ₃	1325 s	383 (sh; 2.93)
	5.49 s 1H	1217 s	548 (3.07)
135b	2.77 mc 4H -CH ₂ -	1639 s	243 (sh; 4.07)
	3.75 s 3H O-CH ₃	1545 s	299 (4.13)
	4.13 s 2H -CH ₂ -Ph	1454 m	339 (sh; 3.41)
	4.59 s 2H -CH ₂ -Ph	1363 m	545 (3.27)
	5.57 s 1H	1240 s	
	7.28 bs 10H Ph-H		

Fortsetzung von Tabelle 10:

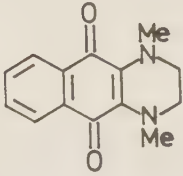
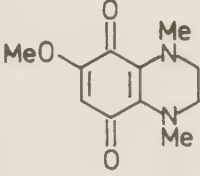
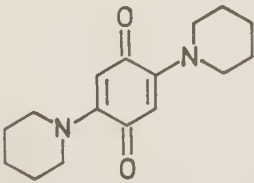
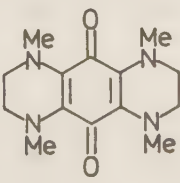
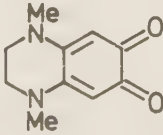
Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)			
135b	44.86	t	C-2, C-3	135.06 s C-11, C-12
	45.46	t	"	137.60 s C-4a, C-8a
	56.19	q	C-13	137.88 s "
	58.16	t	C-9, C-10	158.20 s C-6
	58.46	t	"	176.01 s C-8 ^{b)}
	104.83	d	C-7	183.34 s C-5 ^{b)}
	127.43	d	Ar-C ^{a)}	
	128.09	d		
	128.33	d		
	128.46	d		
	128.76	d		
	128.85	d		
	129.12	d		
	a) nicht genauer zuzuordnen			
	b) Zuordnung anhand der nach HMO berechneten Ladungsdichten			

2.2.3. Diskussion der spektroskopischen Daten von 135

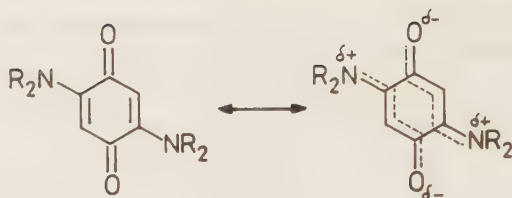
2.2.3.1. IR-Spektren

In den IR-Daten der Produkte 135 tritt jeweils eine breite, sehr starke Carbonylbande bei 1633 (a) bzw. 1693 cm^{-1} (b) auf. Die Frequenzen sind damit um ca. 30-35 cm^{-1} niedriger als die beim unsubstituierten p-Benzochinon (136) (siehe Tabelle 11). Im gleichen Bereich erscheint die C=O-Bande des 2,3-Diaminonaphthochinons 133. 2,5-Diamino-p-benzochinone, wie beispielsweise 137a oder das Tetraaminoderivat 132, weisen Banden bei kleineren Wellenzahlen auf. Extrem tief ist die C=O-Frequenz bei dem donorsubstituierten o-Chinon 138.

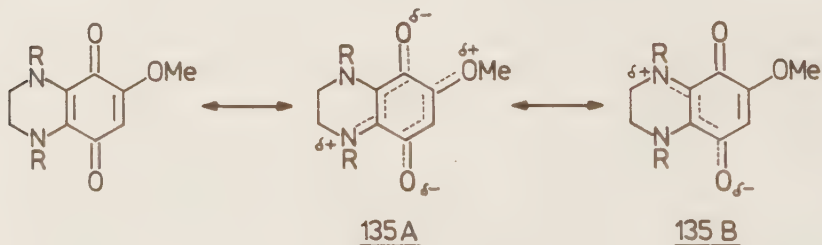
Tabelle 11: C=O-Valenzschwingungsfrequenzen einiger Aminobenzochinone ($\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ [cm^{-1}])

 136¹¹⁶ 1668	 133¹¹⁴ 1635	 135 1633
 137a¹¹⁷ 1625	 132¹¹³ 1618	 138¹¹⁸ 1600

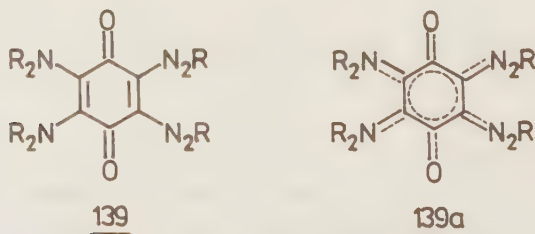
Mit Hilfe von LCAO-MO-Rechnungen¹¹⁹ und Röntgenstrukturanalysen¹²⁰ gelangten Dähne, Kulpe und Leupold zu dem Ergebnis, daß 2,5-Diamino-p-chinone als zwei miteinander gekoppelte Merocyaninsysteme - sogenannte Quadrupolmerocynine - aufzufassen sind¹¹⁹⁻¹²¹.



Ähnliche mesomere Formen (135A,B) lassen sich auch bei 135 formulieren, wenn man die schwächer elektronenschiebende Methoxygruppe mit einbezieht.



Wallenfels und Draber^{117,122} vertraten die Ansicht, daß bei Tetraamino-p-benzochinonen, für die sie auch den Namen "Stella-chinone" vorschlugen, die Chinonstruktur 139 zugunsten der mesomeren symmetrischeren Struktur 139a zurücktritt.



Eine genauere Analyse der C=O-Bindungslängen führte jedoch zu dem Ergebnis¹¹⁷, daß 139a nur geringfügig am Grundzustand be-

teilt ist. Einer von Fassel¹²³ entwickelten Korrelation zufolge entspricht eine bei 1620 cm^{-1} auftretende Bande einer Bindungslänge von $1.25\text{ \AA}$, die sich nur unwesentlich von der im unsubstituierten p-Benzochinon ($1.22\text{ \AA}$)¹²⁴ unterscheidet.

2.2.3.2. ¹³C-NMR-Spektrum

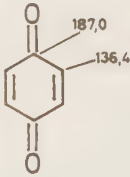
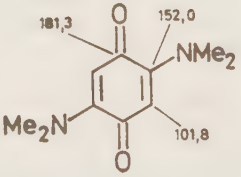
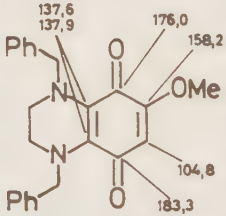
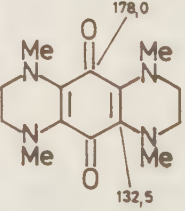
Ein Charakteristikum von Merocyaninen ist die Alternanz der Ladungsdichten, die sich durch ¹³C-NMR-Spektroskopie bestätigen läßt. Es ist bekannt, daß die bei Polymethinen gemessenen chemischen Verschiebungen mit den nach PPP berechneten π -Elektronendichten in einem linearen Zusammenhang stehen¹²⁵.



Somit lassen auch die ¹³C-NMR-Daten des Diamino-p-benzochinons 137b auf Ladungsalternanz schließen und bekräftigen dadurch die Quadrupolmerocyaninstruktur (siehe Tabelle 12). Verglichen mit 136 ist das Signal des C-Atoms 2 deutlich tieffeld-, das von C-3 hochfeldverschoben. Wie durch PPP-Rechnungen bestätigt, ist bei Stellachinonen wie 132 die π -Elektronendichteverteilung ziemlich gleichmäßig¹²⁶. Nach Kulpe handelt es sich bei Tetraaminochinonen um gekreuzt konjugierte, nicht alternierende Polymethine^{121b}. Das ¹³C-Signal der chinoiden C-Atome ist gegenüber 136 um nur 4 ppm hochfeldverschoben. Eine Mittelstellung nimmt nun das 2,3-Diaminochinon 135b ein. Im cis-indigoiden Teilbereich des Moleküls ist die Ladungsverteilung relativ gleichmäßig. Die Signale der an den Piperazinring angrenzenden chinoiden C-Atome (C-5 und C-6) erscheinen bei 137.6 und 137.9 ppm. Auch sie unterscheiden sich kaum von den entsprechenden Signalen von 136. Bei dem Methoxyvinyl-carbonyl-

teil ist dagegen eine deutliche Ladungsalternanz zu vermerken, wenn die Methoxygruppe auch schwächere Donoreigenschaften aufweist, als eine Aminogruppe. So ist im Vergleich zu 137b das Signal von C-2 (135b) um 6.2 ppm tieffeld-, das von C-3 um 3 ppm hochfeldverschoben. Das unsymmetrische Substitutionsmuster von 135b gibt zu zwei verschiedenen Carbonylsignalen, die um 7.3 ppm differieren, Anlaß. Aus einer Berechnung der Ladungsdichten¹²⁷ (HMO) geht hervor, daß das bei 176.0 ppm erscheinende Signal dem Carbonyl-C-Atom 1, das bei 183.3 ppm dem Atom 4 zuzuordnen ist.

Tabelle 12: ¹³C-NMR-Daten einiger Chinone (δ[ppm])

 136^{80b}	 137b^{121a}	 135b	 133^{113b}
---	--	---	---

Die aus dem ¹³C-NMR-Spektrum gewonnenen Aussagen lassen den Schluß zu, daß auch in 135 zwei gekoppelte merocyaninähnliche Strukturelemente im Sinne von 135A vorliegen.

2.2.3.3. ¹H-MNR-Spektren

Auf verschieden große positive Partialladungen an den Stickstoffatomen lassen sich auch die um 0.26 ppm differierenden N-Methylsignale im ¹H-NMR-Spektrum von 135a zurückführen. Die von

den benzyllischen Methylenprotonen herrührenden Signale (135b) unterscheiden sich sogar um 0.46 ppm.

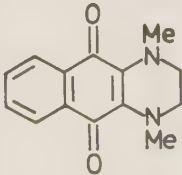
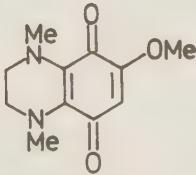
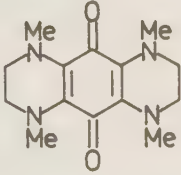
2.2.3.4. UV/Vis-Spektren

Die Elektronenspektren von 135a,b ähneln im wesentlichen den Spektren des Tetraaminochinons 132 und des Naphthochinons 133. Die wenig intensiven längstwelligigen Maxima liegen bei 548 (a) bzw. 545 nm (b) und nehmen somit die Mittelstellung zwischen denen von 132 und 133 ein (siehe Tabelle 13). Im allgemeinen ist die intensitätsschwache längstwellige Bande von Chinonen einer verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung zuzuschreiben^{82b}. Die bei 132, 133 und 135 beobachtete positive Solvatochromie sowie die Intensität des Maximums ($\lg \epsilon > 3$) bei 133 und 135) spricht jedoch für einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Charakter des Übergangs^{82c,128}. Einer HMO-Rechnung¹²⁷ zufolge ist das längswellige Maximum hauptsächlich mit einem Ladungsdichtetransfer von den Stickstoffatomen auf die Carbonylgruppen verbunden. Wie Krokonsäurediamide sind auch 2,3-Diamino-1,4-chinone als Indigoabkömmlinge zu verstehen^{82a}.

Tabelle 13: Längswellige Absorptionsmaxima von 132, 133 und

135a

($\lambda_{\max}$ [nm] ($\lg \epsilon$) in CDCl_3)

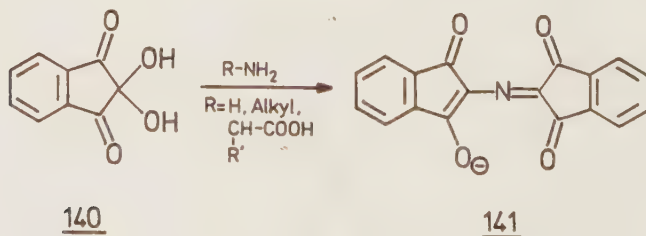
 133¹¹⁴ 535 (3.79)	 135 548 (3.07)	 132¹¹³ 627 (2.29)
--	--	--

2.3. Umsetzung von 75 mit Aminoverbindungen

2.3.1. Allgemeines

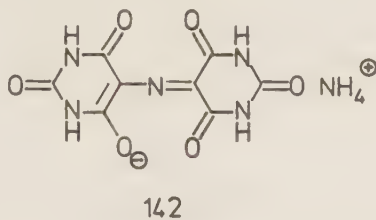
Eine althergebrachte Methode, Carbonylverbindungen nachzuweisen und zu charakterisieren, sind Derivatisierungen mit Aminreagenzien, insbesondere Hydroxylamin, Semicarbazid oder Arylhydrazinen. Die Produkte zeichnen sich zumeist durch gute Kristallisationsfähigkeit sowie durch intensive Farben aus¹²⁹.

Umsetzungen cyclischer vicinaler Triketone mit Aminen sind schon lange bekannt und von mehreren Arbeitsgruppen untersucht und referiert worden¹³⁰. Weitaus am wichtigsten ist die erstmals von Ruhemann¹³¹ beschriebene Farbreaktion von Ninhydrin (140) mit Ammoniak, primären aliphatischen Aminen und vor allem Aminocarbonsäuren. Auch heutzutage stellt 140 noch ein nützliches Standardreagenz zur qualitativen und quantitativen Analyse von α -Aminocarbonsäuren und Peptiden dar¹³². Für den Mechanismus dieser komplexen Reaktion sind seit ihrer Entdeckung mehrere verschiedene Theorien aufgestellt und diskutiert worden¹³³. Es resultiert stets dasselbe violette Produkt 141, das als "Ruhemanns Purpur" bekannt ist.



Ähnliche Farbreaktionen wurden auch mit anderen cyclischen Polycarbonylverbindungen wie Alloxan¹³⁴, 2,3-Dihydrophenalen-1,2,3-trion¹³⁵ oder substituierten Chinsatinen¹³⁶ gefunden. Das

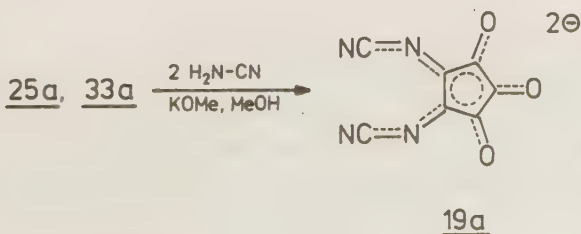
aus Alloxan und Ammoniak gebildete Ammoniumpurpurat (142) trägt auch den Namen "Murexid" und findet Anwendung als Indikator bei der chelatometrischen Titration von Calcium¹³⁷.



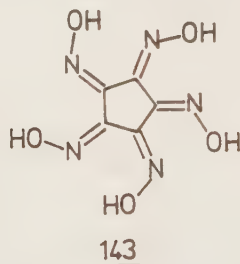
Von Krokonsäuren und ihren Derivaten sind derartige Reaktionen nicht bekannt.

Aromatische Amine ergeben mit Polyketonen in der Regel Aminoacetale und Schiffbasen¹³⁰. Dabei können eine oder auch mehrere Carbonylgruppen reagieren. So erhielten Nietzky und Benckiser^{4c} ein rotes dreifaches Kondensationsprodukt von Krokonsäure mit Anilin.

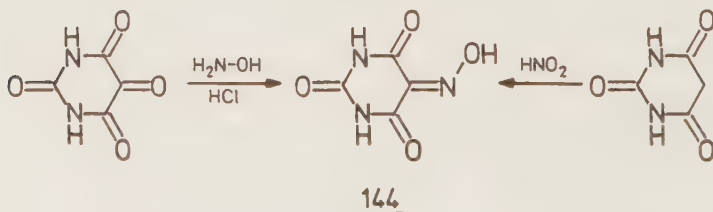
Seitz²⁸ beschrieb Umsetzungen des Krokonsäureesters 25a und des Diamids 33a mit Cyanamid in Gegenwart starker Basen. Bei diesen Reaktionen findet allerdings kein Angriff des Nucleophils an den Carbonylfunktionen statt; vielmehr werden die Methoxy- und Aminogruppen durch Cyanamid substituiert. Es entsteht das, schon in der Einleitung angesprochene Pseudooxokohlenstoffdianion 19a.



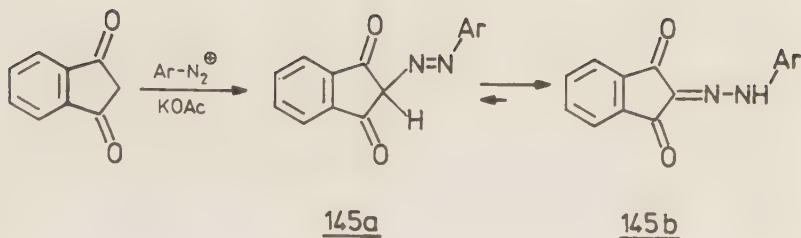
Die Reaktion des Kaliumsalzes 76 mit überschüssigem Hydroxylamin in salzsaurer Lösung wurde ebenfalls von Nietzky und Benckiser durchgeführt^{4c}. Bei dem dabei anfallenden Produkt handelt es sich um das Pentaoxim 143 der Leukonsäure (8). 143 weist schwach saure Eigenschaften auf und läßt sich in ein "in hohem Grade" explosives Dikaliumsalz überführen.



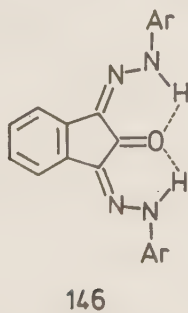
Viele sich von Triketonen ableitenden Derivate sind auf einfache Weise aus β -Diketonen zugänglich. So läßt sich z.B. das Oxim des Alloxans (Violursäure, 144) sowohl aus Alloxan selbst, als auch durch Nitrosierung von Barbitursäure herstellen¹³⁸.



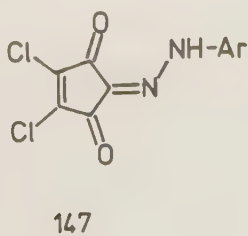
Auch für Hydrazone dienen β -Diketone als wertvolle Ausgangsstoffe¹³⁹. So erhält man Arylhydrazone 145b des Indantrions durch Kupplung von 1,3-Indandion mit Aryldiazoniumsalzen. Die primären Kupplungsprodukte 145a tautomerisieren zu 145b¹⁴⁰.



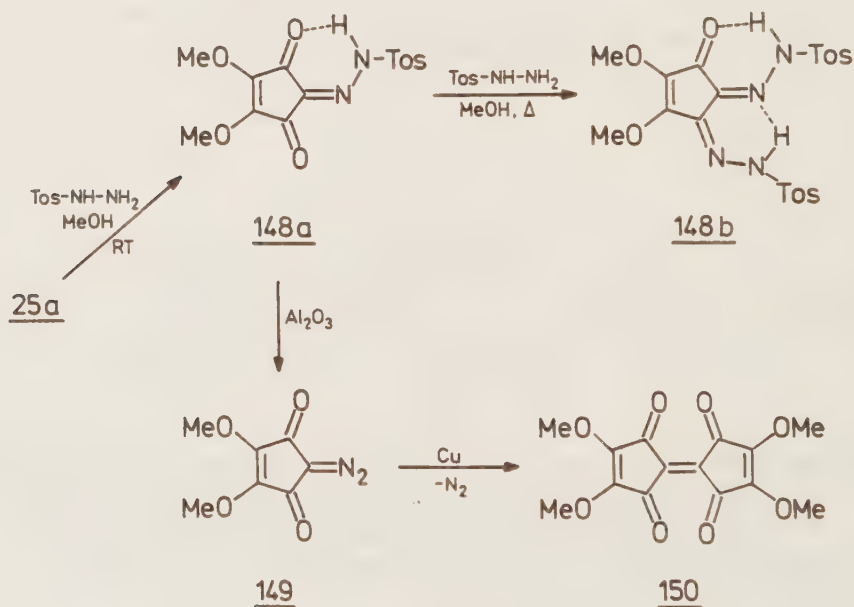
Aus Ninhydrin lassen sich mit Arylhydrazinen neben 145b auch Bishydrazone 146 synthetisieren^{140a}.



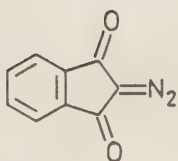
Von Krokonsäure bzw. ihren Estern und Amiden sind keine Arylhydrazone bekannt. Die sich von dem unbekannten Dichlorid ableitenden Produkte 147 werden ebenfalls durch Azokupplung aus Dichlorcyclopenten-1,3-dion gewonnen und finden Anwendung als Fungicide und Bactericide¹⁴¹.



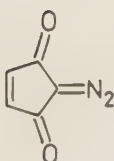
Tosylhydrazone stellen brauchbare Edukte für die Gewinnung von Diazoverbindungen dar¹⁴². Aus diesem Grund synthetisierten Seitz und Klein¹⁴³ ausgehend von 25a das Tosylhydrazon 148a, aus dem sich in geringen Mengen auch 148b erhalten ließ. Die Spaltung von 148a in Diazokrokonsäuredimethylester (149) erfolgte dann mit Hilfe von basischem Aluminiumoxid. Die kupferkatalysierte thermische Zersetzung von 149 führt zu dem Dimeren 150.



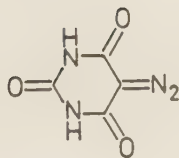
Die Diazogruppenübertragung¹⁴⁴ von Tosylazid auf β -Diketone ist eine weitere einfache Möglichkeit zu derartigen Diazoketonen zu gelangen. Die Verbindungen 151¹⁴⁰, 152¹⁴⁵ und 153^{146a} werden gewöhnlich auf diese Weise aus 1,3-Indandion, Cyclopenten-1,3-dion und Barbitursäure hergestellt. 153 kann auch durch Oxidation von Alloxan-hydrazon erhalten werden^{146b}.



151



152



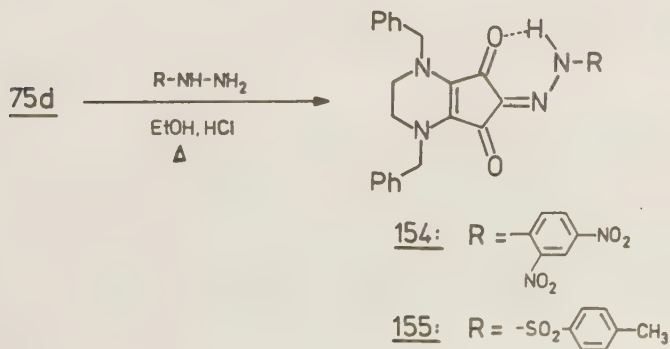
153

2.3.2. Reaktionen von 75 mit Hydrazinderivaten

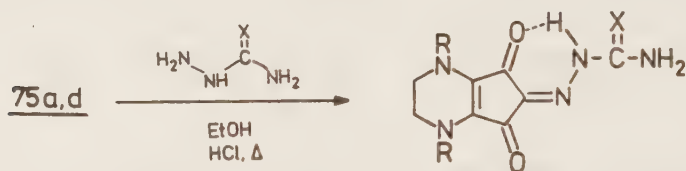
In saurer ethanolischer Lösung ergibt 75d mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in hoher Ausbeute das Hydrazon 154 in Form dunkelgrüner Kristalle. Die Lösung in organischen Solventien ist intensiv rot.

Mit *N,N*-Dimethylhydrazin wurden unter diesen Bedingungen hauptsächlich die Edukte isoliert.

Auf gleiche Weise ist auch das Tosylhydrazon 155 zugänglich. 155 bildet rote Kriställchen; seine Lösung ist orange, färbt sich an der Luft jedoch schnell braun. Auch als Feststoff zersetzt sich 155 schon knapp oberhalb 100°C.



Semicarbazid führt in mittelmäßiger Ausbeute zu dem Produkt 156, das in Form von orangefarbenen säuligen Kristallen anfällt. Sehr gut verläuft die entsprechende Synthese der leuchtend roten Thiosemicarbazone 157a,b.



156: X=O, R=CH₂-Ph

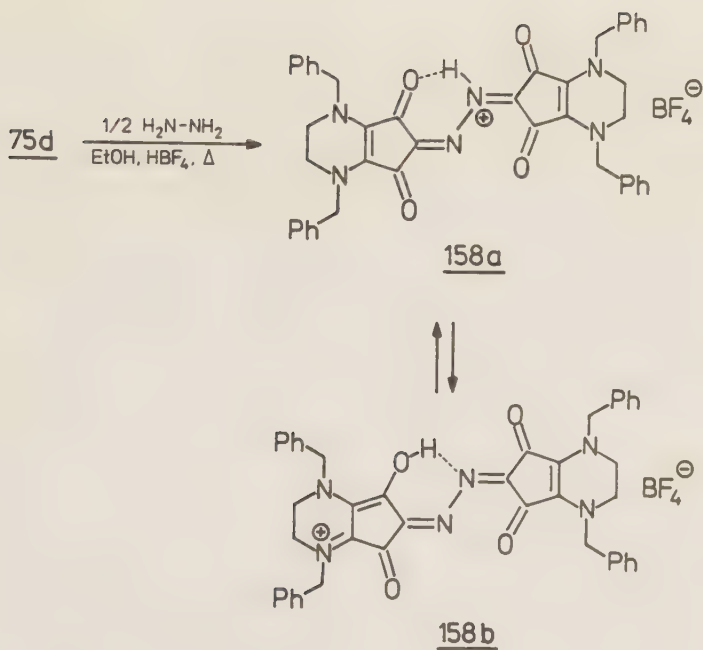
157: X=S,

a: R=CH₃

b: R=CH₂-Ph

Mit einem halben Äquivalent Hydrazin entsteht in saurer ethanolischer Lösung an Stelle des freien Azins dessen Protonierungsprodukt, das als Tetrafluoroborat 158 gut charakterisierbar ist. Die Protonierung kann dabei sowohl an den N-, als auch an den O-Atomen erfolgen, so daß zwei Tautomere (158a,b) möglich sind. 158 liefert eine korrekte CH-Analyse, wenn man ein Äquivalent Kristallwasser hinzurechnet. Als Festsubstanz bildet 158 braungoldene Kriställchen; seine Lösung ist intensiv blaugrün. Weiterhin zeigt 158 Eigenschaften eines pH-Indikators; mit Natriumhydroxid läßt es sich reversibel zu einem amorphen braunen Produkt deprotonieren, das nicht weiter untersucht wurde.

Salze von Azinen sind gewöhnlich nur wenig stabil und hydrolysieren leicht zu Hydrazonen¹⁴⁷. Die außerordentlich hohe Stabilität von 158 läßt sich auf starke intramolekulare Wasserstoffbrücken zurückführen. Von den strukturähnlichen Azinen des Alloxans^{146a} und des Isatins¹⁴⁸ sind keine Salze beschrieben worden.



Die spektroskopischen Daten der Produkte 155-159 sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Spektroskopische Daten von 154-158:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
154	3.27 s 4H $-\text{CH}_2-$	3250 w	254 (4.40)
	5.19 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$	1631 s	329 (4.18)
	5.23 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$	1606 s	350 (sh; 4.13)
	7.36 s 10H Ph-H	1579 s	512 (4.60)
	8.32 s 2H Ar-H	1550 s	(CH_2Cl_2)
	9.15 bs 1H Ar-H	1515 s	
	14.40 s 1H N-H (CDCl_3)	1332 s	

Fortsetzung von Tabelle 14:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
155	2.35 s 3H Ar-CH ₃	3180 w	416 (4.40)
	3.23 s 4H -CH ₂ -	1631 s	447 (4.31)
	5.00 s 2H -CH ₂ -Ph	1606 s	(Aceton)
	5.06 s 2H -CH ₂ -Ph	1556 s	
	7.21 s 10H Ph-H	1521 s	
	7.23 d 2H I=8 Hz	1345 s	
	Ar-H	1252 s	
	7.71 d 2H I=8 Hz	1169 s	
	Ar-H	1043 s	
	11.77 s 1H NH (DMSO-[D ₆])		
156	3.22 bs 4H -CH ₂ -	3290 m	243 (4.26)
	5.01 s 2H -CH ₂ -Ph	1694 s	284 (4.36)
	5.10 s 2H -CH ₂ -Ph	1631 s	417 (4.43)
	6.24 bs 1H -NH ₂	1608 s	449 (sh; 4.28)
	7.22 s 10H Ph-H	1558 s	(CH ₂ Cl ₂)
	11.12 s 1H NH (CDCl ₃ /DMSO-[D ₆])	1517 s	
		1439 s	
		1343 s	
		1248 s	
157a	3.26 s 4H -CH ₂ -	3270 m	249 (4.05)
	3.36 s 3H -CH ₃	3175 w	269 (4.07)
	3.41 s 3H -CH ₃	1628 s	317 (4.05)
	7.60 bs 1H NH	1610 s	434 (4.47)
	8.43 bs 1H NH	1554 s	466 (sh; 4.42)
	11.96 s 1H NH (DMSO-[D ₆])	1481 s	(CD ₃ CN)
		1413 m	
		1347 m	

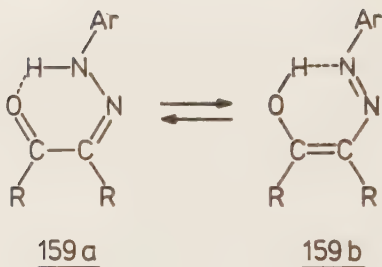
Fortsetzung von Tabelle 14:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
157b	3.26 bs 4H $-\text{CH}_2$	3271 m	249 (4.05)
	5.07 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$	3175 w	269 (4.07)
	5.16 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$	1631 s	317 (4.05)
	7.25 s 10H Ph-H	1608 s	434 (4.47)
	7.52 bs 1H N-H	1554 s	466 (sh; 4.42)
	8.08 bs 1H N-H	1525 s	(CH_2Cl_2)
	12.09 s 1H N-H	1476 s	
	(DMSO- $[\text{D}_6]$)	1454 s	
158		1437 s	
		1344 s	
	3.49 s 8H $-\text{CH}_2-$	1636 s	247 (4.40)
	5.29 s 8H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$	1554 s	282 (4.35)
	7.27 s 20H Ph-H	1528 s	380 (4.17)
	(CDCl_3)	1528 s	484 (sh; 4.26)
		1507 s	578 (sh; 4.58)
		1437 s	618 (4.69)
		1336 s	666 (sh; 4.52)
			(CH_3CN)

2.3.3. Spektrendiskussion

2.3.3.1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

β -Ketoarylhydrazone sind hinsichtlich ihrer Struktur vielfach untersucht worden. Neben der Hydrazonform 159a ist auch die tautomere Azoform 159b in Betracht zu ziehen. Kernresonanz- und Infrarotspektren deuten jedoch auf 159a hin^{149,150}



Im ^1H -NMR-Spektrum des 2,5-Dinitrophenylhydrazons 154 fällt das scharfe NH-Signal bei 14.7 ppm auf. Die extreme Tieffeldlage ist auf eine starke intramolekulare Wasserstoffbrücke zurückzuführen. Auch bei anderen β -Ketoarylhydrazonen (160, 161 und 162) treten entsprechende Signale auf (siehe Tabelle 15). Das NH-Signal des Tosylhydrazons 155 erscheint bei 11.77 ppm, also im gleichen Bereich wie das analoge Methoxyderivat 148a.

Die Semicarbazone 156 und 157 geben ebenfalls zu scharfen NH-Signalen zwischen 11 und 12 ppm Anlaß. Auch hier liegt demzufolge eine entsprechende H-Brücke vor. Die Signale der endständigen NH_2 -Gruppe erscheinen stattdessen weiter im Hochfeld. Während 156 ein einziges, sehr breites bei 6.24 ppm zentriertes Signal liefert, erscheinen in den Spektren der Thiosemicarbazone 157 jeweils zwei Signale bei 7.60 und 8.43 ppm (157a) bzw. 7.52 und 8.08 ppm (157b). Die deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber dem Signal von 156 ist zum einen auf den stärkeren diamagnetischen Anisotropieeffekt der Thiocarbonylgruppe¹⁵¹, zum anderen auf eine stärkere Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur 163 zurückzuführen. Die daraus resultierende Rotationshinderung der NH_2 -Gruppe in 157 hat zur Folge, daß die NH-Protonen magnetisch nicht mehr äquivalent sind. Daher erscheinen im Spektrum von 157 - verglichen mit dem von 156 - zwei unterschiedliche NH-Signale. Derartige Rotationsbarrieren wurden vor allem bei substituierten Amiden und Thioamiden gefunden; gewöhnlich sind sie bei letzteren wesentlich höher¹⁵².

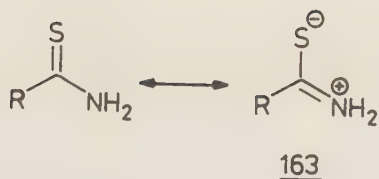
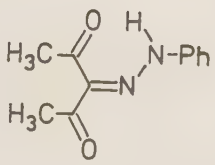
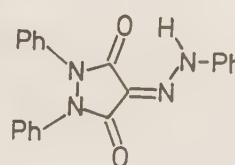
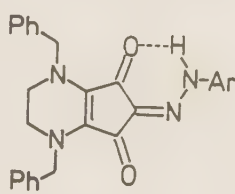
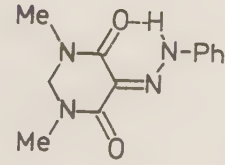
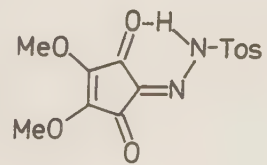
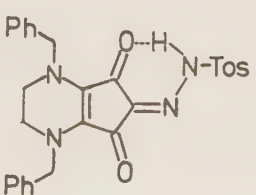


Tabelle 15: NH-Signale einiger β -Ketoaryl- und -tosylhydrazone
[δ [ppm]]

 160¹⁴⁹ 14.6 (CS₂)	 161¹⁵³ 13.4 (CDCl₃)	 154 14.7 (CDCl₃)
 162¹⁵⁴ 14.5 (CDCl₃)	 148a¹⁴³ 11.8 (CDCl₃)	 155 11.8 (DMSO-[D₆])

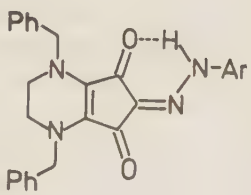
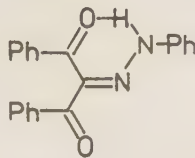
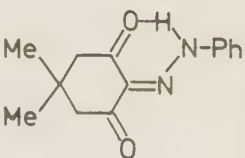
Die chemischen Verschiebungen von NH- OH- und SH-Signalen sind stark solvens-, konzentrations- und pH-Wert-abhängig und lassen daher keine präziseren Aussagen über die Strukturen zu⁷⁷.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Salzes 159 läßt überraschenderweise auf eine hohe Symmetrie schließen. Die Methylenprotonen der Piperazinringe sowie der Benzylgruppen geben jeweils nur zu einem einzigen scharfen Signal Anlaß. Leicht austauschbare NH- oder OH-Protonen treten dagegen nicht in Erscheinung.

2.3.3.2. IR-Spektren

In den IR-Spektren der Hydrazone 154 und 155 treten jeweils zwei intensive C=O-Valenzschwingungsbanden bei 1608 und 1631 cm⁻¹ in Erscheinung. Die Bande mit niedrigerer Frequenz rührt dabei von der an der Wasserstoffbrücke beteiligten Carbonylfunktion her. Ähnliche Frequenzen wurden auch bei dem Arylhydrazon 164 gemessen (siehe Tabelle 16); 165 zeigt Banden bei etwas höheren Wellenzahlen. Die Spektren der Semicarbazone 156 und 157 weisen ebenfalls zwei Banden in diesem Bereich auf. Bei 156 findet sich außerdem noch eine dritte intensive Bande bei 1694 cm⁻¹, die der C=O-Gruppe des Semicarbazidteils zuzuordnen ist. Das Aziniumsalz 158 gibt stattdessen nur zu einer einzigen Carbonylbande bei 1636 cm⁻¹ Anlaß.

Tabelle 16: Carbonylfrequenzen einiger β -Ketohydrazone
($\tilde{\nu}_{C=O}$ [cm^{-1}])

 154 1631 1606	 164¹⁴⁹ 1639 1600	 165¹⁵⁴ 1670 1622
--	--	--

2.3.3.3. UV/Vis-Spektren

Gegenüber den längstwelligen Maxima der Edukte 75a (siehe Tabelle 1) sind die der Derivate 155, 156 und 157 hypsochrom verschoben. Die längstwellige Bande des Semicarbazons 156 tritt bei 449 nm auf. Dabei handelt es sich um eine Schulter; das nächst kürzerwellige intensivere Maximum erscheint bei 417 nm.

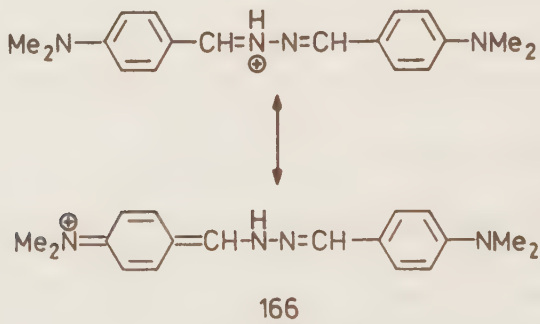
Ähnliche Bandenmuster weisen die Spektren der Thiosemicarbazone 157 auf. Im Vergleich zu 156 sind die beiden längstwelligen Banden hier um 17 nm bathochrom verschoben. Es ist bekannt, daß Thiocarbonylverbindungen gewöhnlich längerwellig absorbieren als ihre Sauerstoffanalogen¹⁵⁵.

Im gleichen Wellenlängenbereich wie 156 absorbiert das Tosylhydrazon 155. Seine beiden längstwelligen Übergänge treten bei 447 und 416 nm auf. Im Spektrum von 154 zeigt sich die stark auxochrome Wirkung der Nitrogruppen. Die längstwellige Bande

erscheint in diesem Fall bei 512 nm; sie ist sehr breit und wesentlich intensiver als die Maxima von 155, 156 und 157.

Einen überraschenden Ausnahmefall stellt 158 dar. Das Spektrum dieses Salzes zeigt eine ganze Reihe von Banden ähnlicher Intensität im Bereich des sichtbaren Lichtes, deren längstwellige als Schulter bei 666 nm auftritt. Das nächst kürzerwellige Maximum liegt bei 618 nm.

Eine starke Halochromie ist auch bei dem Azin 166^{147a}, beobachtet worden. Der bathochrome Effekt ist in diesem Fall auf die Ausbildung eines chinoiden Chromophors zurückzuführen.

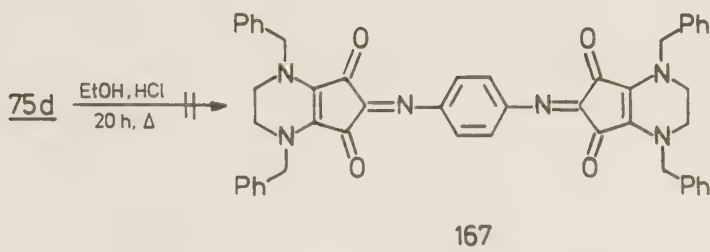


Eine wahrscheinliche Erklärung für die intensiv blaue Farbe von 158 wäre dagegen das weit ausgedehnte Merocyaninsystem im Tautomeren b. Anhand der IR- und ¹H-NMR-Spektren können allerdings keine Rückschlüsse auf die genaue Struktur des Salzes gezogen werden.

2.3.4. Reaktionen von 75d mit Aminen

Bei dem Versuch, durch Umsetzung von 75d mit p-Phenylendiamin das phenyloge Azin 167 zu erhalten, wurden selbst nach längerem

Erhitzen in Ethanol in Gegenwart katalytischer Mengen Salzsäure nur Edukte isoliert.



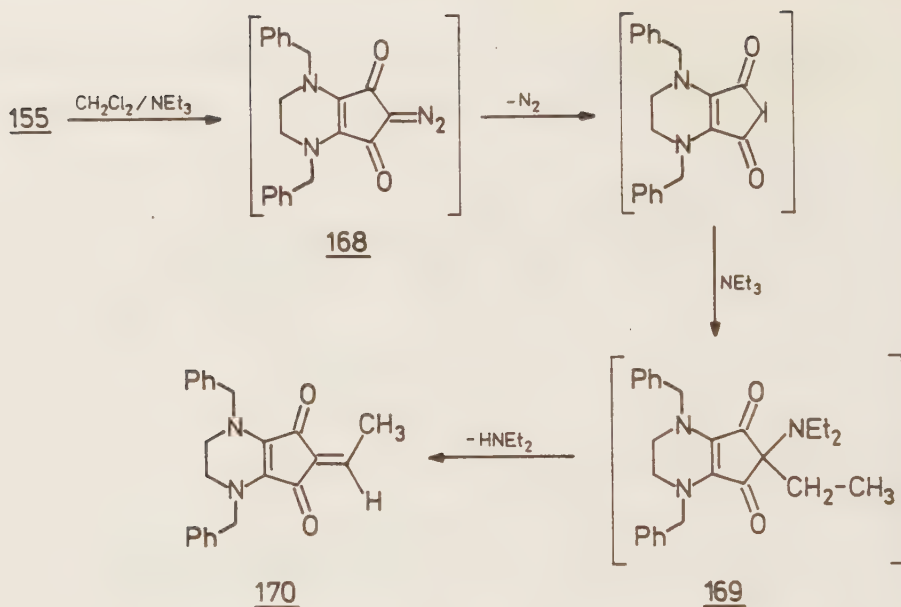
Mit α -Aminosäuren findet man keine Farbreaktion.

2.3.5. Versuche zur Synthese eines Diazokrokonsäurediamids (168)

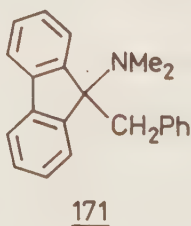
In Anlehnung an die von Seitz beschriebene Synthese des Diazokrokonsäuredimethylesters (150)¹⁴³ wurde das Tosylhydrazon 155 in Methylenchlorid 8 Tage lang mit basischem Aluminiumoxid (WOELM) bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurde allerdings in erster Linie nur das Edukt 155 zurückgewonnen.

Mit Pottasche als Base ließ sich nach längerer Reaktionszeit ein rotbraunes Pulver erhalten, bei dem es sich wahrscheinlich um das Kaliumsalz von 155 handelt.

Einen unerwarteten Verlauf nimmt die Reaktion in Gegenwart von Triethylamin. In diesem Fall wurde als Hauptprodukt das Fulvenchinon 170 gebildet. Offensichtlich findet hier eine Insertion des aus 168 hervorgehenden Carbens in die C-N-Bindung des Triethylamins statt. Das dabei entstandene Produkt 169 geht daraufhin unter Eliminierung von Diethylamin in 170 über.



Für Carbeninsertionen in C-N-Bindungen sind nur wenige Beispiele bekannt. So wurde von Bamford und Stevens¹⁵⁷ das Insertionsprodukt 171 von Fluorenylcarben in Benzyldimethylamin erhalten.



170 fiel als zähes gelbes Öl an, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. An der Luft färbte es sich schnell bräunlich. Die Lösung in organischen Lösungsmitteln ist gelb und zeigt - wie das Fulvenchinon 116 - eine intensive gelbgrüne

Fluoreszenz. Die Konstitution von 170 wurde ^1H -NMR-und massen-spektroskopisch gesichert (siehe Tabelle 17).

Tabelle 17: ^1H -NMR-Daten von 170 (δ [ppm] in CDCl_3)

2.27	d	3H	I=8 Hz	$-\text{CH}_3$
3.05	s	4H		$-\text{CH}_2-$
5.04	bs	4H		$-\text{CH}_2-$
6.40	q	1H	I=8 Hz	
7.22	s	10H		Ph-H

Im ^1H -NMR-Spektrum treten sowohl ein Dublett bei 2.27 ppm, als auch ein Quartett bei 6.40 ppm auf. Diese Signale sind eindeutig den Protonen der Ethylidengruppierung zuzuordnen. Eine ähnliche chemische Verschiebung zeigt auch das vinylische Proton des entsprechenden Carbethoxymethylenderivats 116 (siehe Tabelle 7).

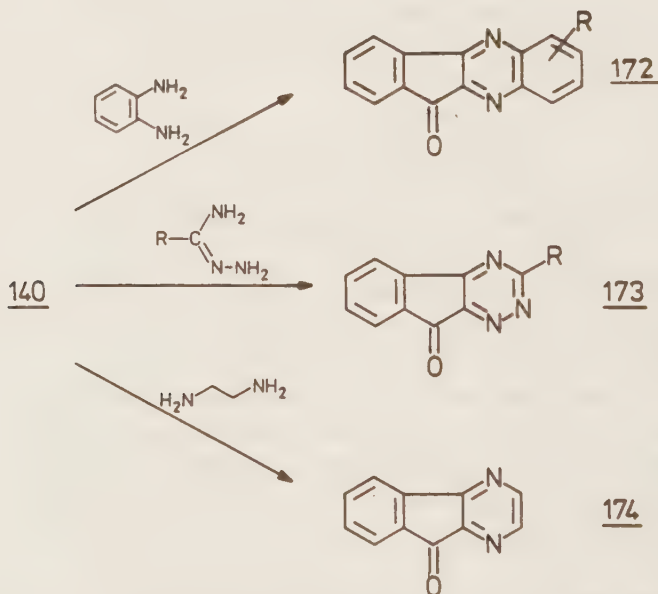
3. Heterocyclensynthesen ausgehend von 75

3.1. Anellierungsreaktionen von 75

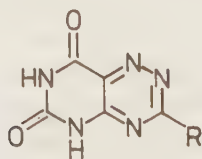
3.1.1. Allgemeines

Vicinale Carbonylgruppen eröffnen eine Fülle von Möglichkeiten, heterocyclische Ringsysteme aufzubauen. Insbesondere aromatische Diamine, wie z.B. o-Phenylendiamin reagieren mit α -Diketonen sehr rasch und glatt zu Chinoxalinen¹⁵⁷. Auch andere bifunktionelle Reagenzien, beispielsweise Ethylendiamin, Amidrazone, Aminoguanidine¹⁵⁸ etc. sind zur Heterocyclensynthese geeignet.

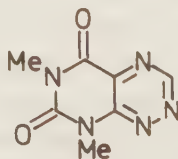
Anellierungsreaktionen ausgehend von Indantrion bzw. Ninhydrin sind schon lange bekannt. Bis dato wurde eine Vielzahl an Chinoxalin-¹⁵⁹ (172) und Triazinderivaten¹⁶⁰ (173) beschrieben. Mit Ethylendiamin entsteht unter Luftoxidation direkt das Pyridazin 174¹⁶¹.



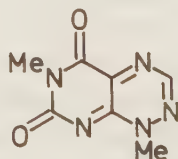
Die aus Alloxan zugänglichen 6-Azalumazine 175¹⁶² sind aufgrund ihrer Strukturähnlichkeit mit den Antibiotika Fervenuin¹⁶³ (176) und Toxoflavin¹⁶⁴ (177) von pharmakologischem Interesse. Einige Derivate von 175 zeigen virushemmende Wirkung¹⁶⁵.



175

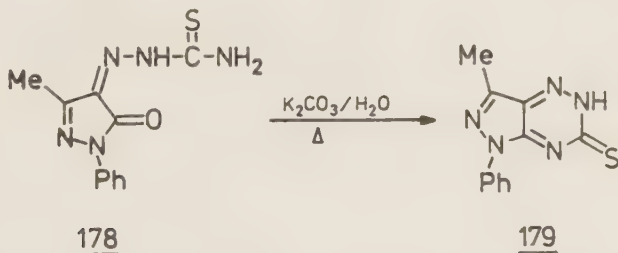


176

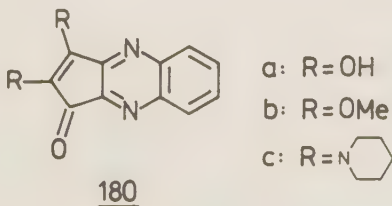


177

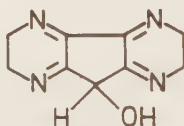
Ein weiterer einfacher Weg zu substituierten Triazinderivaten ist die Cyclisierung von β -Ketosemicarbazonen^{158a} und -thiosemicarbazonen^{158b}. So läßt sich beispielsweise das Thiosemicarbazon 178 unter Einwirkung von Basen zu dem Triazinthion 179 kondensieren. Die Thiocarbonylfunktion kann alkyliert und substituiert werden¹⁶⁶.



Aus Krokonsäure und ihren Derivaten sind bisher nur wenige heterocyclische Derivate hergestellt worden. So lassen sich mit o-Phenylendiamin in hoher Ausbeute die Chinoxaline 180a^{55,60}, 180b³³ und 180c³⁴ erhalten. Obwohl die randständigen Carbonylgruppen von Krokonsäurediamiden sich gegenüber Nucleophilen als sehr reaktionsträge erweisen, ist die Triebkraft durch Aromatisierung für derartige Anellierungen immer noch groß genug. Auch Umsetzungen von 75 mit aromatischen Diaminen sollten durchaus erfolgversprechend sein.



Mit Ethylendiamin ist nur eine einzige Cyclisierungsreaktion bekannt³³. So läßt sich aus 25a ein orange-gelbes Produkt gewinnen, dessen Konstitution 181 sich allerdings allein auf eine CH-Analyse stützt. Weitere tautomere Formen sind nicht diskutiert worden.



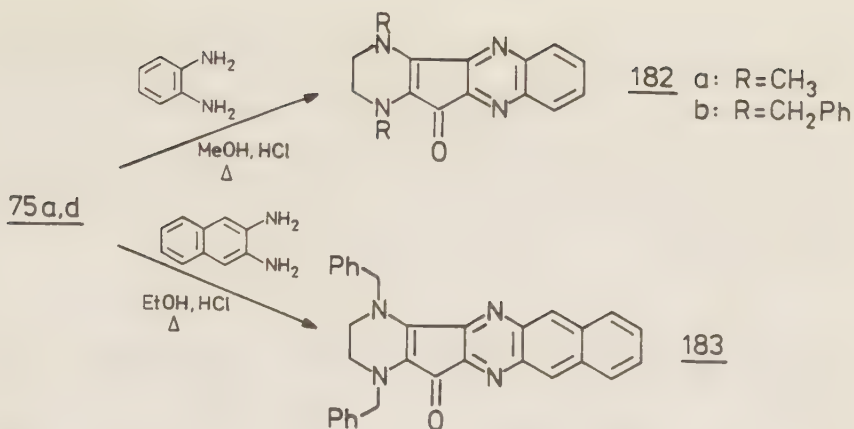
181

Mit Amidrazonen sind Krokonsäurederivate bis dato nicht umgesetzt worden. Auf diese Weise sollten neuartige Ringsysteme zugänglich sein. Auch bestehen gute Erfolgsaussichten, durch Cyclisierung der Semicarbazone 156 und 157 neue Triazine zu erhalten.

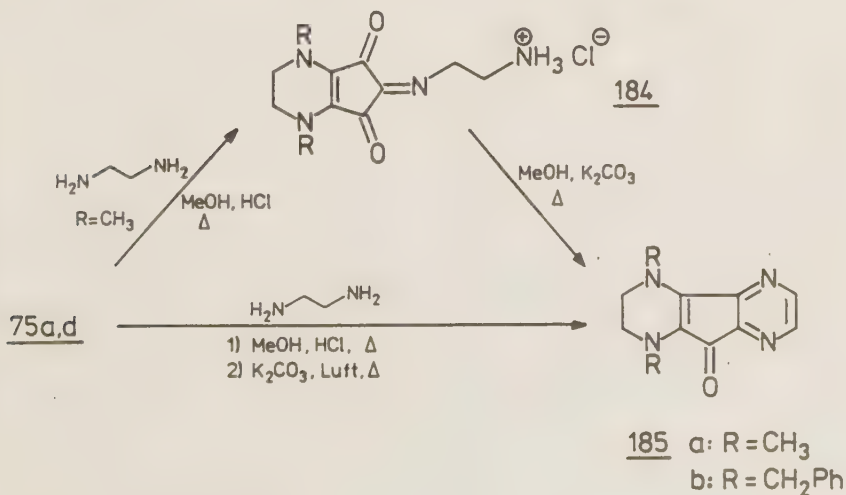
3.1.2. Reaktion von 75 mit Diaminen

Beim Erhitzen von 75a,d mit o-Phenylendiamin in Méthanol gelangt man zu den Chinoxalinen 182a,b. Durch katalytische Mengen Salzsäure läßt sich die Ausbeute erheblich steigern und die Reaktionszeit verkürzen. Die Produkte 182 kristallisieren in Form dunkelgrüner Fasern (a) bzw. Plättchen (b); ihre Lösungen sind intensiv braun (spektroskopische Daten siehe Tabelle 18).

Mit 2,3-Diaminonaphthalin erhält man in gleicher Weise das Derivat 183, das feine graugrüne Nadelchen bildet. Seine Lösung ist dunkelrot.



Die Umsetzung von 75a mit Ethylendiamin führt unter denselben Reaktionsbedingungen in geringer Ausbeute zunächst zu dem roten hygroskopischen Salz 184. Erst bei Zusatz von Pottasche zum Reaktionsmedium cyclisiert 184 unter Luftoxidation zu dem Pyridazin 185a.



Leichter lässt sich 185a auch direkt aus 75a ohne Isolierung der Zwischenstufe 184 erhalten. Dennoch läuft die Reaktion nur in mäßiger Ausbeute ab. Höhere Ausbeuten liefert die entsprechende Kondensation mit dem leichter löslichen Edukt 75d. Die Verbindungen 185 bilden schwarze Nadeln; die Lösungen sind tiefgrün (spektroskopische Daten siehe Tabelle 18).

Tabelle 18: Spektroskopische Daten von 182, 183 und 185

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
182a	3.00-3.57	1663 s	268.5 (4.55)
	m 4H $-\text{CH}_2-$	1600 s	333 (4.11)
	3.20 s 3H N-CH_3	1581 s	340 (4.11)
	3.62 s 3H N-CH_3	1545 s	448 (4.26)
	7.10-7.85	1526 s	467 (4.29)
	m 4H Ar-H	1417 s	545 (3.58)
	(CDCl_3)	1348 s	(CH_2Cl_2)
182b	3.14 mc 4H $-\text{CH}_2-$	1668 s	270 (4.55)
	4.90 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$	1617 m	325.5 (4.17)
	5.35 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$	1597 s	332.5 (4.17)
	7.19 s 5H Ph-H	1574 s	344 (4.15)
	7.22 s 5H Ph-H	1545 s	420 (sh; 4.11)
	7.22-7.97	1517 s	443 (4.33)
	m 4H Ar-H	1442 s	468 (4.36)
	(CDCl_3)	1354 s	545 (3.61)
		1241 s	(CH_2Cl_2)

Fortsetzung von Tabelle 18:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
183	3.16 mc 4H $-\text{CH}_2-$	1663 s	259.5 (4.62)
	5.02 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$	1606 m	278 (sh; 4.49)
	5.43 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$	1594 s	312 (4.40)
	7.23 s 5H Ph-H	1538 s	371 (sh; 4.39)
	7.27 s 5H Ph-H	1517 s	387 (4.62)
	7.31-7.81	1456 m	406.5 (4.65)
	m 4H Ar-H	1442 m	453 (sh; 4.10)
	7.87 s 1H Ar-H	1345 s	479 (4.30)
	8.20 s 1H Ar-H		509 (4.29)
	(CDCl_3)		560 (sh; 3.82) (CDCl_3)
185a	2.94 s 3H $-\text{CH}_3$	1656 m	251 (4.14)
	3.27 mc 4H $-\text{CH}_2-$	1601 s	417 (4.02)
	3.54 s 3H $-\text{CH}_3$	1583 s	583 (3.29)
	7.68 d 1H I=3 Hz	1516 s	(CH_2Cl_2)
	Ar-H	1428 m	
	7.75 d 1H I=3 Hz	1393 m	
	Ar-H	1372 m	
	($\text{DMSO}-[D_6]$)		
185b	3.03 mc 4H $-\text{CH}_2-$	1669 m	252 (4.27)
	4.66 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$	1577 s	277 (sh; 4.12)
	5.21 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$	1525 m	416 (4.14)
	7.19 s 10H Ph-H	1501 s	590 (3.38)
	7.52 d 1H I=4 Hz	1452 m	(CH_2Cl_2)
	Ar-H	1440 m	
	7.73 d 1H I=4 Hz	1352 m	
	Ar-H		
	(CDCl_3)		

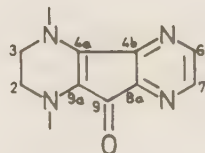
Fortsetzung von Tabelle 18:

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)					
182a	38.23	q	N-CH ₃	132.73	s	C-11a
	39.10	q	"	141.36	s	C-5a, C-9a
	48.40	t	C-2, C-3	141.42	s	"
	49.70	t		143.99	s	C-4a ^{a)}
	127.85	d	C-6, C-9 ^{a)}	153.73	s	C-10a ^{a)}
	128.40	d	"	154.90	s	C-4b ^{a)}
	128.94	d	C-7, C-8 ^{a)}	175.40	s	C-11
	129.42	d	"			
182b	44.95	t	C-2, C-3	141.33	s	C-5a, C-9a
	46.65	t	"	141.57	s	"
	53.43	t	N-CH ₂ -Ph	143.12	s	C-4a ^{a)}
	54.37	t	"	153.78	s	C-10a ^{a)}
	127.46	d		154.69	s	C-4b ^{a)}
	127.94	d		175.68	s	C-11
	128.21	d				
	128.52	d	Ar-C ^{b)}			
	128.79	d				
	129.03	d				
	129.49	d				
	132.00	s	C-11a			
	136.21	s	ipso-C (Ph)			
	137.12	s	"			

a) Zuordnung nicht gesichert
b) genauere Zuordnung nicht möglich

Fortsetzung von Tabelle 18:

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)			
185b	45.19	t	C-2, C-3	139.57 d C-6, C-7
	46.52	t	"	140.00 d "
	53.31	t	N- CH_2 -Ph	143.57 s C-4a ^{a)}
	53.46	t	"	153.32 s C-8a ^{a)}
	125.09	s	C-9a	156.59 s C-4b ^{a)}
	127.03	d	Ar-C ^{b)}	177.13 s C-9
	127.43	d		
	127.88	d		
	128.12	d		
	128.27	d		
	128.58	d		
	129.09	d		
	136.51	s	ipso-C (Ph)	
	137.60	s	"	
	a) Zuordnung nicht gesichert			
	b) genauere Zuordnung nicht möglich			



3.1.3. Reaktion von 75 mit Amidrazonen und Aminoguanidinen

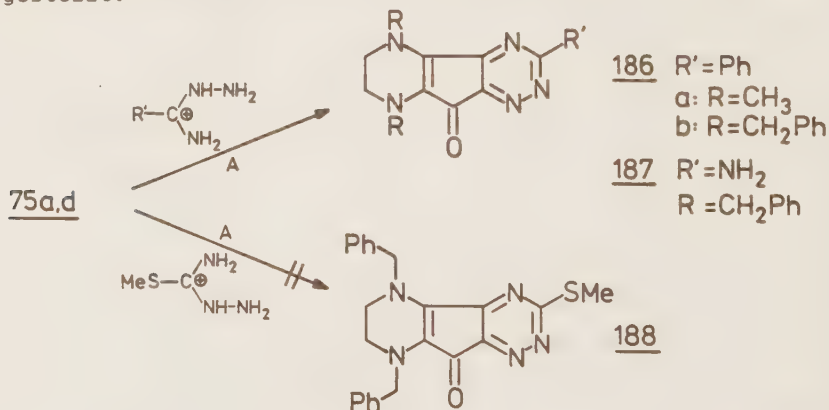
Erhitzt man die Diamide 75a,d mit Benzamidrazon-hydrojodid in Methanol in Gegenwart von Pottasche (Methode A), so erhält man die grünen, in Festsubstanz schwarzen Triazine 186. Auch hier ist die Ausbeute am benzylsubstituierten Produkt 186b wesentlich höher. 186a ließ sich nur in mäßiger Ausbeute isolieren.

Methylamidrazoniumjodid führt hingegen hauptsächlich zu Nebenprodukten; das gewünschte Triazin konnte nur in geringen Mengen dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden.

Mit Aminoguanidinium-hydrogensulfat gelangt man unter derselben Reaktionsbedingung zu 187, dessen Lösung ebenfalls eine tiefgrüne Farbe aufweist.

S-Methyl-isothiosemicarbazid-hydrojodid ergab allein Zersetzungsprodukte; das Mercaptotriazin 188 wurde nicht erhalten.

Die spektroskopischen Daten von 186 und 187 sind in Tabelle 19 dargestellt.



Prinzipiell sind bei 186 und 187 zwei isomere Strukturen (A und B) denkbar. Da aber höchstwahrscheinlich - wie auch mit Semicarbazid - zunächst ein Angriff des Hydrazinrestes an der zentralen Carbonylgruppe von 75 erfolgt und sich dann erst der Triazinring schließt, wird die Form B ausgeschlossen.

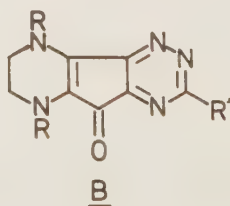
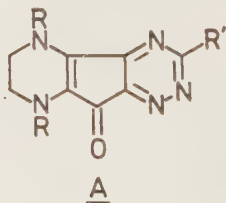
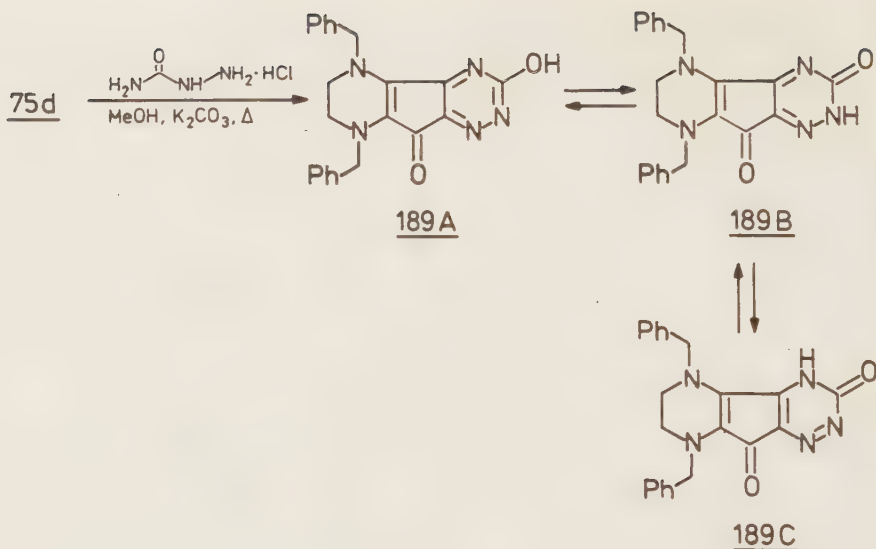


Tabelle 19: Spektroskopische Daten von 186 und 187

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ) (CH $_2$ Cl $_2$)
186a		1676 m 1606 s 1520 s 1344 s	298 (4.33) 437 (4.21) 449 (sh; 4.19) 613 (3.24)
186b	3.15 mc 4H -CH $_2$ - 4.86 s 2H -CH $_2$ -Ph 5.22 s 2H -CH $_2$ -Ph 7.16 s 5H Ph-H 7.21 s 5H Ph-H (CDCl $_3$)	1675 m 1597 s 1583 s 1558 s 1507 s 1341 s 1296 s	303 (4.38) 437 (4.27) 451 (sh; 4.23) 609 (3.38)
187	3.10 mc 4H -CH $_2$ - 4.80 s 2H -CH $_2$ -Ph 5.10 s 2H -CH $_2$ -Ph 6.58 bs 2H NH $_2$ 7.17 s 5H Ph-H 7.20 s 5H Ph-H (CDCl $_3$ /DMSO-[D $_6$])	3194 w 1686 w 1594 s 1506 s 1435 s 1356 s 1240 s	249 (sh; 4.16) 277 (4.24) 323 (3.98) 427 (4.17) 575 (3.42)

3.1.4. Cyclisierung der Semicarbazone 156 und 157

Erhitzt man 75d mit Semicarbazid-hydrochlorid in Gegenwart von Pottasche, so erhält man direkt in hoher Ausbeute das Triazin 189. Das intermediär gebildete Semicarbazon (156) wird dabei nicht isoliert. 189 bildet schwarze Nadeln; seine Lösung ist in polaren Solventien grün, in unpolaren braun.

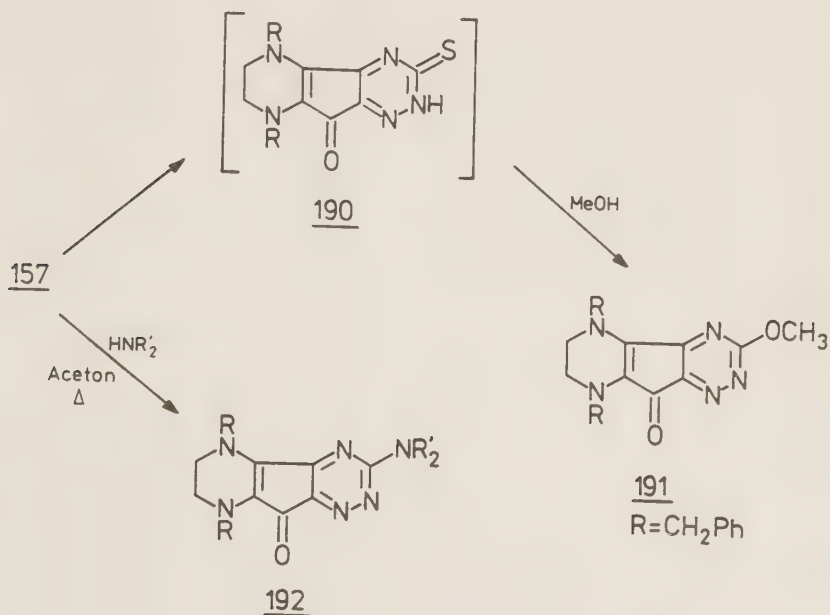


189 kann in drei verschiedenen tautomeren Formen (A,B,C) vorliegen. Spektroskopische Untersuchungen von 3-Hydroxy-triazinen haben ergeben, daß im Festzustand wie in Lösung in der Regel das amidartige Tautomere B dominiert^{158c,167}.

Auch mit den Thiosemicarbazonen 157 erfolgt bei Erhitzen mit Pottasche der Ringschluß zum Triazin. Überraschenderweise ist das erwartete Thion 190 jedoch nicht faßbar, es reagiert spontan mit dem Lösungsmittel weiter zum Methoxyderivat 191.

Diese außerordentlich leichte Substituierbarkeit der Thiolgruppe läßt sich nun zur Einführung von Aminresten in den Triazinrest nützen. So erhält man mit Morpholin, Piperidin und Pyrrolidin bei längerem Erhitzen von 157 in Aceton die Derivate 192. Auch sie sind wie 187 intensiv grün, in Festsubstanz schwarz. Weniger reaktive Amine wie Diethylamin und Anilin geben keine Reaktion

Die spektroskopischen Daten von 189, 191 und 192 sind in Tabelle 20 aufgelistet.



<u>192</u>	a	b	c	d	e	f
R	CH_3	CH_2Ph	CH_3	CH_2Ph	CH_3	CH_2Ph
NR'_2						

Tabelle 20: Spektroskopische Daten von 189, 191 und 192

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)	IR (KBr) $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
189	3.22 bs 4H $-\text{CH}_2-$ 5.01 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 5.19 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 7.22 s 10H Ph-H 11.54 s 1H N-H ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-[\text{D}_6]$)	3250 w 1669 s 1625 s 1554 s 1514 s 1437 s 1354 s 1262 s 1086 s	247 (4.35) 266 (4.34) 275 (4.34) 290 (sh; 4.22) 425 (sh; 4.23) 436 (4.25) 543 (3.75) (CH_2Cl_2) 268 (4.33) 299 (sh; 4.18) 435 (4.26) 559 (3.72) (MeOH)
191	3.16 mc 4H $-\text{CH}_2-$ 4.01 s 3H OCH_3 4.90 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 5.08 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 7.21 s 10H Ph-H	1682 s 1599 s 1567 s 1510 s 1329 s	245 (4.30) 258 (sh; 4.27) 428 (4.20) 439 (sh; 4.18) 577 (3.53) (CH_2Cl_2)
192a	3.20 s 3H $-\text{CH}_3$ 3.42 s 3H $-\text{CH}_3$ 3.10-3.50 m 4H $-\text{CH}_2-$ 3.71 bs 8H $-\text{CH}_2-$ (Morph.)	2862 m 1676 m 1603 s 1507 s 1444 m 1417 m 1277 s	274 (4.09) 364 (4.16) 432 (4.10) 446 (sh; 4.06) 580 (3.24) (CH_2Cl_2)

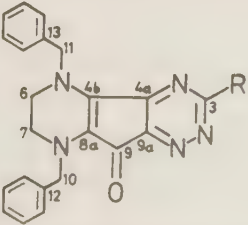
Fortsetzung von Tabelle 20:

Verb.	$^1\text{H-NMR } \delta[\text{ppm}]$ (CDCl_3)	IR (KBr) $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	UV/Vis $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ (lg ϵ) (CH_2Cl_2)
192b	3.19 mc 4H $-\text{CH}_2-$	2854 m	247 (sh; 4.12)
	3.70 mc 8H $-\text{CH}_2-$	1681 m	277 (4.16)
	(Morph.)	1594 s	366 (4.26)
	4.86 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$	1577 s	431 (4.17)
	5.01 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$	1496 s	446 (sh; 4.13)
	7.18 s 10H Ph-H	1437 s	582 (3.31)
		1276 s	
192c	1.63 bs 6H $-\text{CH}_2-$	2935 m	271 (4.17)
	(Pip.)	2855 w	368 (4.28)
	3.18 s 3H $-\text{CH}_3$	1676 m	429 (4.12)
	3.44 s 3H $-\text{CH}_3$	1601 s	447 (sh; 4.07)
	3.00-3.57	1507 s	573 (3.20)
	m 4H $-\text{CH}_2-$	1285 s	
	3.76 bs 4H N-CH_2-		
	(Pip.)		
192d	1.62 bs 6H $-\text{CH}_2-$	2929 m	275 (4.18)
	(Pip.)	2854 w	369 (4.34)
	3.12 mc 4H $-\text{CH}_2-$	1685 m	428 (4.15)
	3.78 mc 4H N-CH_2-	1594 s	445 (sh; 4.10)
	(Pip.)	1577 s	582 (3.27)
	4.90 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$	1499 s	
	5.06 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$	1437 m	
	7.24 s 10H Ph-H	1282 s	

Fortsetzung von Tabelle 20:

Verb.	$^1\text{H-NMR } \delta[\text{ppm}]$ (CDCl_3)	IR (KBr) $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ) (CH_2Cl_2)
192e	1.98 mc 4H $-\text{CH}_2-$ (Pyr.)	2945 s	271 (4.08)
		2870 s	367 (4.20)
	3.20 s 3H $-\text{CH}_3-$	1678 s	428 (4.05)
	3.45 s 3H $-\text{CH}_2-$	1599 s	443 (sh; 4.02)
	3.28-3.50	1512 s	574 (3.17)
	m 4H N-CH_2-	1460 s	
192f	3.62 mc 4H $-\text{CH}_2-$ (Pyr.)	1417 s	
		1339 s	
	1.90 mc 4H $-\text{CH}_2-$ (Pyr.)	2920 w	252 (sh; 4.10)
		2868 m	270 (4.13)
	3.10 mc 4H $-\text{CH}_2-$	1680 s	369 (4.29)
	3.57 mc 4H $-\text{CH}_2-$ (Pyr.)	1592 s	428 (4.16)
		1501 s	441 (sh; 4.13)
	4.86 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$	1452 s	577 (3.28)
191	5.08 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$	1435 s	
	7.20 s 5H Ph-H	1357 s	
	7.25 s 5H Ph-H	1239 s	
	$^{13}\text{C-NMR } \delta[\text{ppm}]$ (CDCl_3)		
	45.22 t C-6, C-7	128.70 d Ar-C^{b}	
	46.07 t "	128.85 d "	
	53.19 t $\text{N-CH}_2-\text{Ph}$	132.09 s C-8a ^a	
	54.43 t "	135.88 s C-9a ^a	
	55.82 q O-CH_3	136.48 s ipso-C (Ph)	
	127.76 d	150.02 s C-4b ^a	
	127.97 d Ar-C^{b}	163.80 s C-4a ^a	
	128.06 d	164.01 s C-3	
	128.24 d	176.25 s C-9	

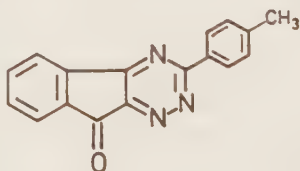
Fortsetzung von Tabelle 20:

Verb.	^{13}C -NMR δ [ppm] (CDCl_3)			
192b	44.37	t	$\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-$	128.55 d Ar-C ^{b)}
	45.37	t	"	128.79 d "
	46.25	t	C-6, C-7	130.91 s C-8a ^{a)}
	53.24	t	$\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\text{Ph}$	135.45 s C-9a ^{a)}
	54.31	t	"	136.48 s ipso-C (Ph)
	66.55	t	$\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-$	136.85 s "
	127.55	d		144.81 s C-4b ^{a)}
	127.82	d	Ar-C ^{b)}	158.41 s C-4a ^{a)}
	128.27	d		161.41 s C-3
				177.83 s C-9
192d	22.60	t	$-\underline{\text{CH}_2}-$ (Pip.)	127.94 d
	24.69	t	"	128.33 d
	25.81	t	"	128.58 d
	44.77	t	$\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-$	128.79 d
	45.22	t	"	130.73 s C-8a ^{a)}
	45.46	t	C-6, C-7	135.45 s C-9a ^{a)}
	46.37	t	"	136.66 s ipso-C (Ph)
	53.37	t	$\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\text{Ph}$	137.03 s "
	54.37	t	"	143.66 s C-4b ^{a)}
	127.52	d	Ar-C ^{b)}	158.20 s C-4a ^{a)}
	127.82	d	"	161.38 s C-3
				178.16 s C-9
	a) Zuordnung nicht gesichert			
	b) genauere Zuordnung nicht möglich			
				

3.1.5. Spektrendiskussion

3.1.5.1. IR-Spektren

In den IR-Spektren von 182, 183 und 185 erscheint jeweils eine mittelstarke Carbonylbande zwischen 1656 und 1668 cm^{-1} (siehe Tabelle 17). Gegenüber denen der Edukte 75a,d sind die Absorptionsfrequenzen somit um etwa 50 cm^{-1} erhöht. Cyclische Enamione geben gewöhnlich zu C=O-Banden bei 1640 bis 1650 cm^{-1} Anlaß¹⁶⁸. Die Carbonylfrequenzen der Triazinderivate 186, 187, 191 und 192 liegen bei etwa 1680 cm^{-1} , nur noch um 30 cm^{-1} niedriger als bei dem Keton 173^{160a}.



173

$$\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1710\text{ cm}^{-1}$$

Im Spektrum des Triazins 189 erscheint eine sehr breite intensive Bande bei 1669 cm^{-1} , sowie eine scharfe bei 1625 cm^{-1} . Vermutlich ist die höherfrequente der C=O-Gruppe des Fünfrings zuzuordnen. Ob die Bande bei 1625 cm^{-1} von der C=O-Funktion des Triazinrings oder von einer C=C-Doppelbindung herrührt ist eine offene Frage. Triazin-3-one geben in der Regel zu scharfen Banden bei 1685 cm^{-1} Anlaß¹⁶⁹.

3.1.5.2. ¹H-NMR-Spektren

Im ¹H-NMR-Spektrum von 189 findet sich ein scharfes Signal bei 11.54 ppm , das auf die NH-Gruppe des Triazinrings zurückzuführen

ren ist. Ähnliche chemischen Verschiebungen wurden auch bei 2-Pyridon¹⁷⁰ und Uracil¹⁷¹ gemessen. Die Tieffeldlage des Signals läßt auf starke intermolekulare Wasserstoffbrücken schließen.

Bei allen beschriebenen Beispielen geben die Alkylsubstituenten an den Stickstoffatomen der Piperazinringe erwartungsgemäß zu zwei verschiedenen Signalen Anlaß (siehe Tabellen 17-19). Das Signal des der Carbonylgruppe benachbarten Substituenten erscheint - verglichen mit 75a,d (siehe Tabelle 1) - um ca. 0.4 bis 0.5 ppm, bei 185 sogar um 0.6 ppm hochfeldverschoben. Einen nur unwesentlichen Einfluß hat die Anellierung dagegen auf das mit der C=O-Funktion konjugierte N-Atom. Das Signal des daran gebundenen Restes tritt in demselben Bereich auf wie das des Edukts. Bei 182 und 183 ist es sogar leicht tieffeldverschoben.

Nimmt man das Spektrum des Pyridazins 185a in Deuterochloroform auf, so findet man erstaunlicherweise keine Signale. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf einen Radikalanteil infolge von Luftoxidation zurückzuführen. Auch 185b ruft nach längerem Aufbewahren nur noch ein einziges Signal bei 7.28 ppm hervor, das von den Protonen der Phenylgruppen stammt. Die Aufnahme in Hexadeuterodimethylsulfoxid führt zu gut aufgelösten Spektren.

3.1.5.3. ¹³C-NMR-Spektren

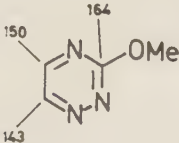
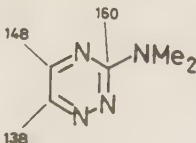
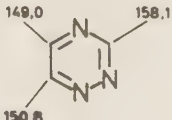
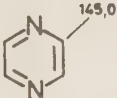
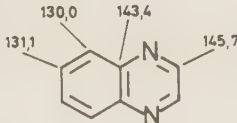
In den ¹³C-NMR-Spektren von 182, 185b, 191 und 192b,d erscheint das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms zwischen 175 und 178 ppm (siehe Tabelle 17 und 19) und damit im selben Bereich wie das der amidartigen C=O-Gruppen von 75d (siehe Tabelle 1). Der Enaminoketonteil weist alternierende Signallagen auf, wie es für Merocyanine charakteristisch ist. So ist das Signal des C-Atoms 4a im Vergleich zu dem von 75d tieffeld-, das des Atoms neben der C=O-Gruppe merklich hochfeldverschoben.

Das C-Atom 3 von 191 ruft ein Signal bei 164.01, das von 192b eines bei 161.41 ppm hervor. Die Signallagen stimmen mit denen des 3-Methoxy- und des 3-Dimethylamino-1,2,4-triazins (193a,b) (siehe Tabelle 21) überein¹⁷². Gegenüber dem C-3-Signal des unsubstituierten 1,2,4-Triazins (193c)¹⁷³ sind sie leicht tieffeldverschoben.

Die Donorwirkung des Methoxy- bzw. der Aminreste wirkt sich, wie auch bei 193a,b beobachtet, besonders auf das C-Atom 9a aus, dessen Signal zwischen 135 und 136 ppm auftritt, was für eine erhöhte negative Ladungsdichte an diesem Zentrum spricht. Das entsprechende Signal von 193c erscheint um ca.15 ppm weiter im Tieffeld. Im Gegensatz zu denen von 193a,b unterscheiden sich die Signale bei 191 und 192b,d nur geringfügig voneinander.

Eine deutliche Tieffeldverschiebung erfährt jedoch das Signal des C-Atoms 4a. Dieser Effekt läßt sich in erster Linie auf die stark elektronenziehende Wirkung der Carbonylgruppe zurückführen, wodurch dieses Atom entschirmt wird. Bei 182b und 185b sind die Signale beider an den Fünfring angrenzender C-Atome - verglichen mit denen der unsubstituierten Heterocyclen 194,b^{80c} (siehe Tabelle 21) - um etwa 10 ppm tieffeldverschoben.

Tabelle 21: ^{13}C -NMR-Daten einiger Heterocyclen ($\delta[\text{ppm}]$)

 195a^{a)}	 195b^{a)}	 195c^{b)}
 196a^{b)}	 196b^{b)}	
a) in DMSO-d ₆	b) in CDCl ₃	

3.1.5.4. Elektronenspektren

Die grüne Farbe der Pyridazinderivate 185 läßt sich auf je zwei Banden im Bereich des sichtbaren Lichts zurückführen. Die längerwellige Bande erscheint bei 583 (185a) bzw. 590 (185b), die kürzerwellige, wesentlich intensivere bei ca. 417 nm.

Durch Benzoanellierung wird das längstwellige Maximum hypsochrom verschoben, die Extinktion erhöht. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit einer PPP-Rechnung, die eine Vergrößerung des HOMO-LUMO-Abstands voraussagt. Die längstwellige Bande tritt bei den Chinoxalinderivaten 182 bei 545 nm auf.

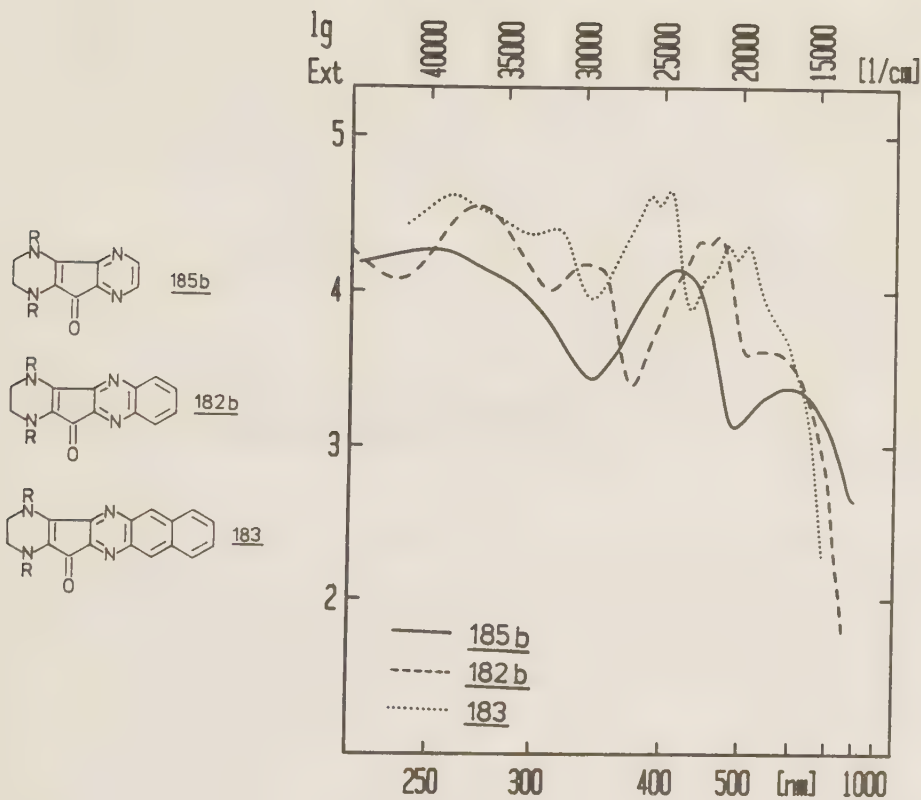
Die Anellierung eines weiteren Benzolkerns bewirkt wiederum eine geringfügige bathochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums, die auf die beträchtliche Erweiterung des konjugierten Systems zurückzuführen ist. Bei 182 erscheint die Bande als Schulter bei 560 nm.

Das nächst kürzerwellige Maximum wird in der Reihe 184, 181, 182 zunehmend bathochrom verschoben. Bei den benzoanellierten Systemen 181 und 182 weist sie eine deutliche Schwingungsfeinstruktur auf. Der Abstand der Maxima beträgt etwa 1200 cm^{-1} und liegt somit im Bereich der IR-Gerüstschwingungen von 181 und 182. Die Elektronenspektren von 181b, 182 und 184b sind in Abbildung 7 dargestellt.

Das Bandenmuster der Triazinderivate ist beinahe identisch mit dem der Pyridazine 185. Auch hier treten jeweils zwei Banden oberhalb von 400 nm auf, die längerwellige zwischen 575 und 585 nm, die kürzere intensivere bei etwa 430 nm. Bei einigen Verbindungen weist letztere noch eine Schulter bei etwa 445 nm auf. Die Art der Substituenten an C-3 hat nur einen unwesentlichen Einfluß auf die Bandenlage. Ausnahmen in dieser Reihe stellen die Phenylderivate 186 dar, die längstwellige Maxima bei 613 nm (a) bzw. 609 (b) aufweisen.

Die amidartige Struktur von 189 hat eine hypsochrome Farbverschiebung zur Folge. Der längstwellige Übergang tritt hier bei 543 nm (in Methylenchlorid) auf. Wie schon erwähnt zeigt 189 eine ausgeprägte positive Solvatochromie. Im polareren Methanol erscheint die Bande bei 559 nm.

Abbildung 7: Elektronenspektren von 182, 183 und 185



3.1.6. Elektrochemische Untersuchungen von 75d, 182b und 192b

Eine einfache Methode, schnell und quantitativ Informationen über das Redoxverhalten von organischen Verbindungen zu erhalten, ist die cyclische Voltammetrie¹⁷⁴. Bei reversiblen La-

dungsübergängen lassen sich auf diese Weise direkt Redoxpotentiale ermitteln.

Über polarographische Untersuchungen von Krokonsäurederivaten ist nur wenig bekannt^{175,176}. Fatiadi und Doane¹⁷⁶ berichteten ausführlich über das Redoxverhalten des Krokonatdianions (5) und seiner Dicyanmethylderivate (18). Dabei wurden je zwei reversible Oxidations- und Reduktionsschritte beobachtet, bei denen es sich um Einelektronenübergänge handelt.

Das Krokonsäurediamid 75d gibt innerhalb des gewählten Meßbereichs (-1.8 V bis +1.8 V) nur eine einzige reversible Welle bei +1.11 V mit einer Aufspaltung der Spitzenpotentiale von $E = 60$ mV (siehe Abbildung 8). Offenbar handelt es sich dabei um einen Einelektronenübergang. Auch Quadratsäurediamide werden bei ähnlichen Potentialen reversibel zu Radikalkationen oxidiert¹⁷⁷.

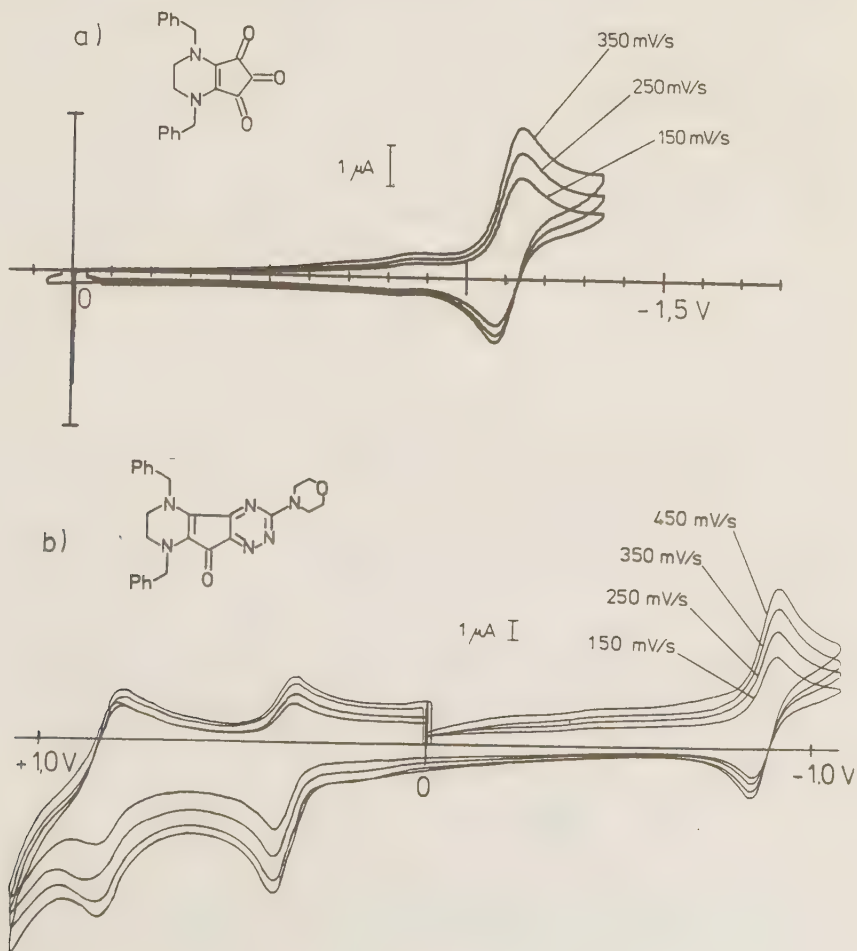
Das Chinoxalinderivat 182b zeigt hingegen zwei reversible Oxidationsstufen bei +0.53 V und +1.08 V. Dieses Resultat legt die Bildung eines stabilen Radikalkations sowie eines Dikations nahe. Darüberhinaus findet man noch eine quasireversible Welle bei -1.17 V, die einer Reduktion zu einem Radikalanion entspricht.

Das Cyclovoltammogramm des Triazinderivats 192b (siehe Abbildung 8) ist beinahe identisch mit dem von 182b. Die erste Oxidationsstufe tritt hier bei +0.51 V, die zweite bei +1.13 V auf. Die Reduktion erfolgt bei -1.22 V.

Ein quantitatives Maß für die thermodynamische Stabilität eines Radikalkations ist die Semichinonbildungskonstante K_{SEM} . Diese läßt sich nach der Formel $E_{2}^{ox/red} = E_2^{ox} - E_1^{ox} = 0.059 \cdot \lg K_{SEM}$ aus der Differenz der Oxidationspotentiale des Radikalkations (E_1^{ox}) und des Dikations (E_2^{ox}) berechnen¹⁷⁸. Die Semichinon-

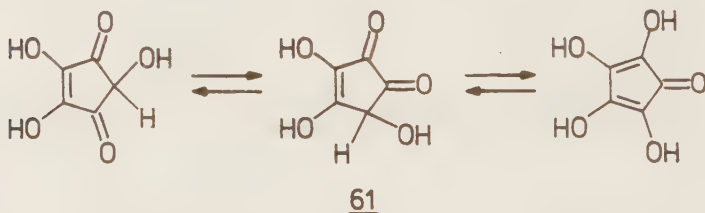
bildungs-konstante des Radikalkations von 182b beträgt demgemäß $2.1 \cdot 10^9$, die von 192b sogar $3.2 \cdot 10^{10}$, was für eine extrem große Stabilität spricht.

Abbildung 8: Cyclovoltammogramme a) von 75d und b) von 192b

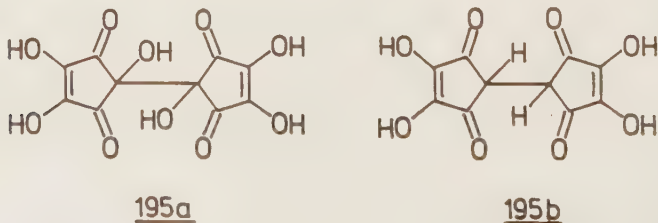


3.2. Reduktion von 75d und seiner heterocyclischen Derivate mit Natriumdithionit

Die Reduktion von Krokonsäurediamiden und den daraus zugänglichen Heterocyclen sollte es ermöglichen, bisher unbekannte aminosubstituierte Cyclopentadienone zu erhalten. Krokonsäure selbst läßt sich mit Zink, Schwefeldioxid oder Zinn(II)chlorid in ein farbloses, um zwei Wasserstoffatome reicheres Produkt überführen, das Nietzki und Benckiser als "Hydrokrokonsäure" (61) bezeichneten^{4c}. Für 61 sind mehrere tautomere Formen postuliert worden^{3,175,179}.



Mit Iodwasserstoff gelangt man zu dem pinakolartigen Reduktionsprodukt 195a sowie zu 195b¹⁸⁰. Auch andere vicinale Triketone reagieren bevorzugt zu Pinakolen^{130b}. Natriumborarat oder Schwefelwasserstoff führen dagegen zu aci-Reduktionen^{130a}.



Für die Reduktion ungesättigter Carbonylverbindungen bietet sich Natriumdithionit als preiswertes und leicht handhabbares

Reduktionsmittel an. Erhitzt man 75d in einem Gemisch von Wasser und Dimethylformamid mit überschüssigem Natriumdithionit in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat als Puffer, so erhält man in mittelmäßiger Ausbeute das um vier Wasserstoffatome reichere Produkt 196 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 22). Auch für 196 läßt sich eine Reihe von Tautomeren (z.B. a,b und c) formulieren.

196 weist eine blaßgelbbraune Farbe auf und ist an der Luft - im Gegensatz zu 61 - vollkommen stabil.

Ein bei dieser Reaktion intermediär auftretender voluminöser gelber Niederschlag geht bei weiterer Dithionitzugabe wieder in Lösung. Vermutlich handelt es sich dabei um ein der "Hydrokrokonsäure" entsprechendes einfaches Reduktionsprodukt. Seine Konstitution wurde nicht geklärt.

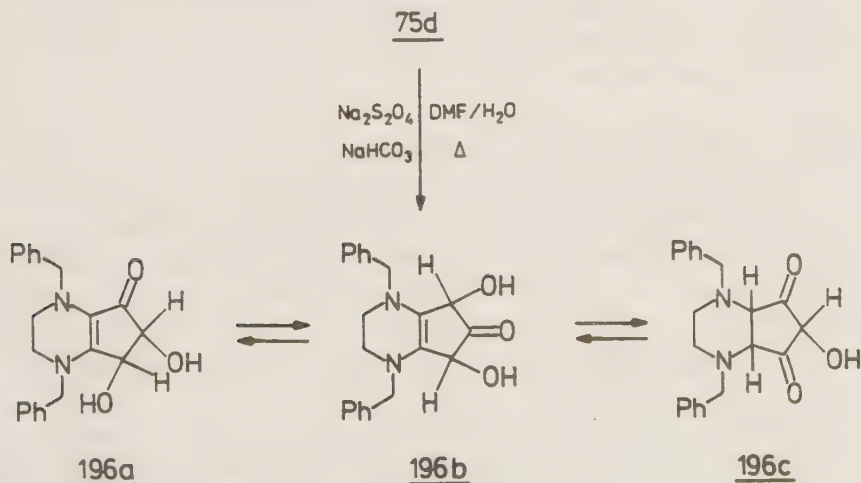


Tabelle 22: Spektroskopische Daten von 196

$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)	IR (KBr) $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ) (CH_2Cl_2)
2.22-3.44 sehr breit	3302 m	340 (4.16) (CH_2Cl_2)
3.87-5.15 sehr breit	1672 s	
4.88 bs	1590 s	
7.14 s 10H Ph-H	1570 s	
	1452 s	
	1435 s	
	1244 m	

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 196 findet man außer einem scharfen Signal bei 7.14 ppm nur sehr breite undefinierbare Signale. Dieser Effekt spricht für das Vorliegen mehrerer tautomerer und diastereomerer Formen.

Das IR-Spektrum ist, verglichen mit dem von 75d, wesentlich bandenreicher, was auf eine unsymmetrische Struktur schließen läßt. Die bei 1672 cm^{-1} auftretende intensive Bande kann einer mit einer Aminogruppe konjugierten Carbonylfunktion zugeordnet werden (vgl. 3.1.5.1.); auf eine C=C-Bindung deuten die starken Banden bei 1570 und 1590 cm^{-1} hin. Aufgrund dieser Aussagen können die Strukturen 196b und c ausgeschlossen werden.

Wie schon bei Krokonsäure beobachtet, bewirkt die Reduktion des Diamids 75d eine beträchtliche hypsochrome Farbverschiebung. Das längstwellige Maximum erscheint bei 340 nm, rund 125 nm kürzerwellig als das von 75d (siehe Tabelle 1).

Die Reduktion der heterocyclischen Derivate 185b und 192b ergibt bei entsprechender Reaktionsbedingung die Hydroxyverbindungen 197 und 198 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 23). Beide Produkte fallen in Form gelber Flocken an. Besonders in Lösung sind sie äußerst oxidationsempfindlich und reagieren an der Luft schnell zu den Edukten zurück. Aus diesem Grund konnten sie nicht umkristallisiert und damit analysenrein gewonnen werden.

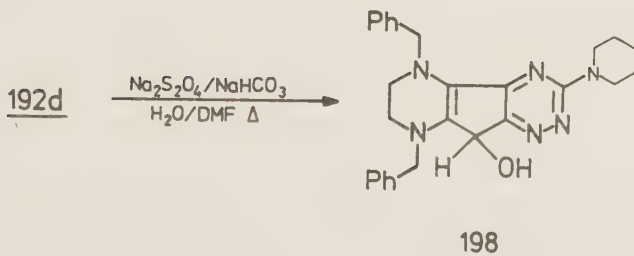
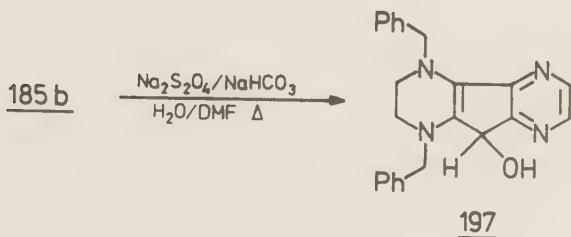
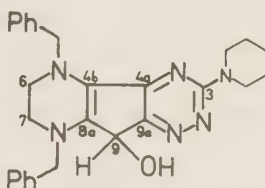


Tabelle 23: Spektroskopische Daten von 197 und 198

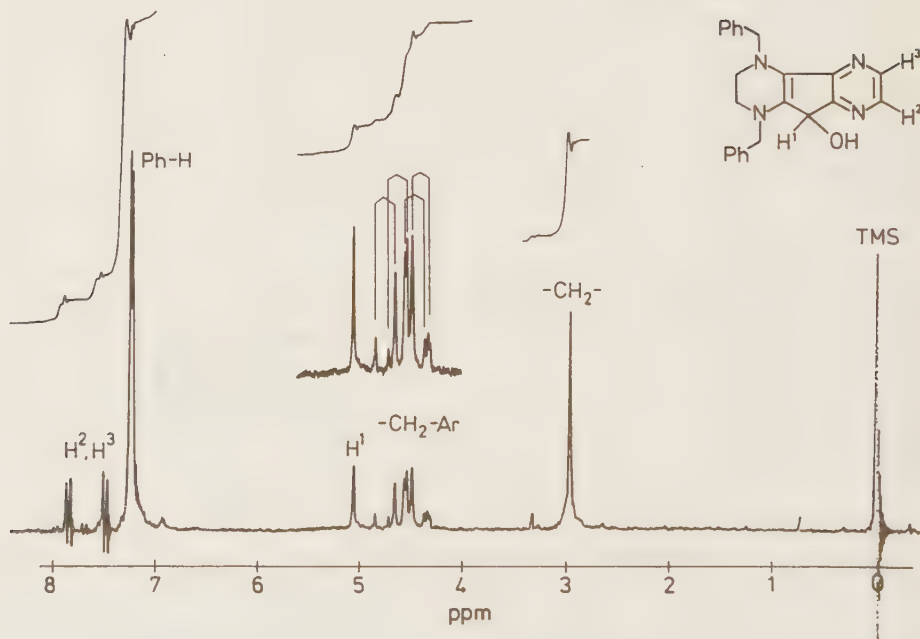
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
197	2.93 s 4H $-\text{CH}_2-$	2950 w	
	4.36 d 1H $I=14,4$ Hz	2860 w	
	4.44 d 1H $I=14,4$ Hz	1612 s	
	4.59 d 1H $I=14,4$ Hz	1539 s	
	4.72 d 1H $I=14,4$ Hz	1494 s	
	$-\text{CH}_2-\text{Ph}$	1454 m	
	5.04 s 1H	1432 s	
	7.15 s 5H Ph-H	1340 s	
	7.17 s 5H Ph-H	1243 m	
	7.42 d 1H $I=1,6$ Hz Ar-H	701 m	
	7.79 d 1H $I=1,6$ Hz Ar-H		
198	1.56 bs 6H $-\text{CH}_2-$ (Pip.)	2932 m 2853 m	414 (4.21) (Aceton)
	2.99 mc 4H N-CH_2-	1621 m	
	3.67 mc 4H $-\text{CH}_2-$ (Pip.)	1543 s 1490 s	
	4.42 d 1H $I=14,4$ Hz	1433 s	
	4.61 d 1H $I=15,2$ Hz	1319 s	
	4.67 d 1H $I=14,4$ Hz	1280 s	
	4.94 d 1H $I=15,2$ Hz	1133 s	
	$-\text{CH}_2-\text{Ph}$	739 m	
	5.30 s 1H	700 m	
	7.22 s 5H Ph-H		
	7.25 s 5H Ph-H		

Fortsetzung von Tabelle 23:

Verb.	^{13}C -NMR	δ [ppm]	(CDCl_3)			
198	24.88	t	$-\text{CH}_2-$ (Pip.)	136.57	s	ipso-C (Ph)
	25.69	t	"	138.24	s	"
	44.83	t	$\text{N}-\text{CH}_2-$ (Pip.) ^{a)}	149.11	s	C-8a ^{a)}
	45.98	t	C-6, C-7 ^{a)}	150.20	s	C-9a ^{a)}
	54.97	t	$-\text{CH}_2-\text{Ph}$	156.56	s	C-4a ^{a)}
	66.51	d	C-9	160.29	s	C-3
	119.07	s	C-4b ^{a)}			
	127.12	d	Ar-C ^{b)}			
	127.49	d				
	127.88	d				
	128.30	d				
	128.61	d				
	128.88	d				
	b) genauere Zuordnung nicht möglich					
	a) Zuordnung nicht gesichert					

Die Strukturen von 197 und 198 werden durch die ^1H -NMR-Spektren eindeutig belegt. Andere mögliche Tautomere wurden nicht nachgewiesen. Das Proton am Fünfring erzeugt ein scharfes Singulett bei 5.04 ppm (197) bzw. 5.30 ppm (198). Das Vorhandensein eines Asymmetriezentrums im Molekül hat zur Folge, daß die Protonen der benzyllischen Methylengruppe diastereotop und damit magnetisch nicht mehr äquivalent sind⁷⁷. In den Spektren treten somit je vier Dubletts zwischen 4.30 und 5.00 ppm auf. Die Methylenprotonen des Piperazinrings rufen nur eine einzige scharfe Resonanz bei 2.93 ppm (197) bzw. 2.99 ppm (198) hervor. Das ^1H -NMR-Spektrum von 198 ist in Abbildung 9 dargestellt.

Abbildung 9: ^1H -NMR-Spektrum von 198



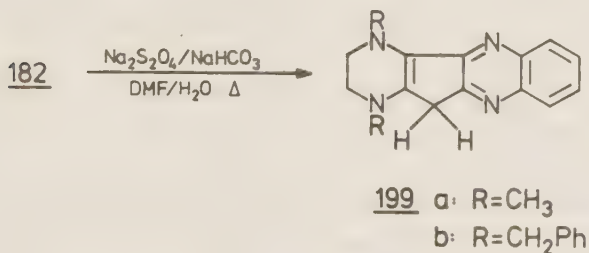
Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 198 erscheint ein Dublett bei 66,51 ppm, das dem tertiären C-Atom 9 zuzuordnen ist. Ähnliche chemische Verschiebungen sind auch bei anderen cyclischen Alkoholen beobachtet worden⁸⁰.

In den IR-Spektren von 197 und 198 tritt jeweils eine intensive Bande bei 1610-1620 cm^{-1} auf, die einer C=C-Valenzschwingung entspricht. Auf OH-Gruppen lassen zwei starke Banden zwischen 1100 und 1300 cm^{-1} schließen, die einer C-O-Valenzschwingung und einer OH-Deformationsschwingung zuzuordnen sind⁷⁷. Bei 198 treten diese Banden z. B. bei 1133 und 1280 cm^{-1} auf.

Das Elektronenspektrum von 198 zeigt nur ein einziges Maximum bei 414 nm. Auch in diesem Fall hat die Reduktion der Carbonylgruppe eine enorme hypsochrome Verschiebung zur Folge, da der Merocyaninchromophor des Edukts zerstört wird.

Von der noch stärker oxidationsempfindlichen Verbindung 197 konnte kein Spektrum erhalten werden.

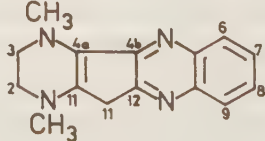
Einen ungewöhnlichen Verlauf nimmt die Reduktion der Chinoxalinderivate 182. In diesem Fall entstehen die Cyclopentene 199 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 24). Für Synthesen von Methylenverbindungen aus den entsprechenden Carbonylderivaten ist Natriumdithionit als Reduktionsmittel ungewöhnlich.



199a kristallisiert zunächst in Form von ockergelben Nadeln, die sich verhältnismäßig gut in Wasser lösen. Beim Trocknen nehmen die Kristalle eine zinnoberrote Färbung an. Diese Beobachtung läßt den Schluß zu, daß zunächst ein wasserhaltiges Produkt entsteht, aus dem dann das wasserunlösliche Cyclopenten hervorgeht. 182b reagiert stattdessen direkt zu dem orangefarbenen 199b.

In Lösung sind die Produkte 199 ebenfalls stark oxidationsempfindlich; in Festsubstanz lassen sie sich jedoch längere Zeit aufbewahren. Nur 199b fiel analysenrein an.

Tabelle 24: Spektroskopische Daten von 199

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ) (CH_2Cl_2)
a	2.98 s 3H $-\text{CH}_3$ 3.01 s 3H $-\text{CH}_3$ 3.05-3.38 m 4H N-CH_2- 3.33 s 2H $-\text{CH}_2-$ 7.15-7.86 m 4H Ar-H	2934 w 2849 w 1616 s 1552 s 1514 s 1415 s 1336 s	241 (4.37) 324 (3.91) 439 (3.71)
b	3.06 mc 4H N-CH_2- 3.42 s 2H $-\text{CH}_2-$ 4.38 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 4.69 s 2H $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 6.91-7.40 m 2H Ar-H 7.17 s 10H Ph-H 7.87 mc 2H Ar-H	2920 w 2850 w 1612 s 1555 s 1521 s 1433 s 1353 s 1339 s	244 (4.35) 327 (3.88) 444 (3.95)
Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)		
a	32.71 t C-11 38.71 q N-CH_3 40.83 q " 45.98 t C-2, C-3 50.55 t " 122.79 s C-4a ^{a)} 124.58 d C-6, C-9 ^{a)} 127.15 d " 128.12 d C-7, C-8 ^{a)} 137.97 s C-11a ^{a)} a) Zuordnung nicht gesichert	142.39 s C-5a, C-9a 145.37 s " 153.72 s C-10a ^{a)} 156.35 s C-4b ^{a)}	

Im Gegensatz zu 197 und 198 ist im Molekül von 199 kein Asymmetriezentrum vorhanden. Die Protonen der Methyl- bzw. benzyli-schen Methylengruppen liefern im ^1H -NMR-Spektrum erwartungsge-mäß nur zwei Singulett. Verglichen mit den entsprechenden Signalen der Edukte 182 (siehe Tabelle 18) sind die von 199 deutlich hochfeldverschoben, was durch das Fehlen der elektro-nenziehenden $\text{C}=\text{O}$ -Funktion bedingt ist. Die Methylenprotonen des Fünfrings erzeugen jeweils ein Singulett bei 3.33 ppm (a) bzw. 3.42 ppm (b).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ruft das C-Atom 11 ein Triplett bei 32.71 ppm hervor. Auch andere aminosubstituierte Cyclopentadiene ge-ben zu entsprechenden Signalen in diesem Bereich Anlaß^{76b}.

Wie bei 197 und 198 erscheint auch in den IR-Spektren von 199 je eine intensive Bande bei 1616 cm^{-1} (a) bzw. 1612 cm^{-1} (b), die einer $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist.

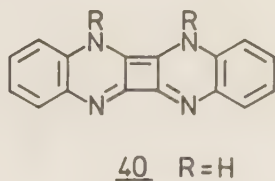
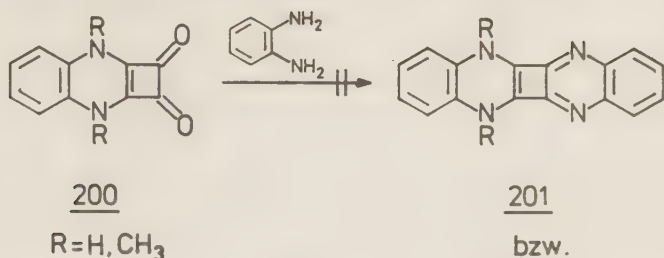
Im UV/Vis-Spektrum erscheinen die längstwelligen Maxima bei 439 nm (a) bzw. 444 nm (b) und damit rund 100 nm hypsochrmer als die der Edukte 182. Auch hier ist dieser Effekt auf die Zer-störung des cis-indigoiden Chromophors zurückzuführen.

4. Synthese und Reaktivität aromatisch anellierter Krokonsäu-rediamide

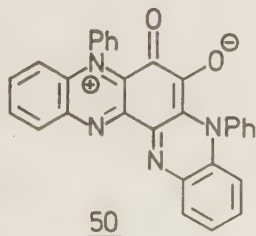
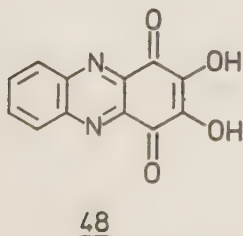
4.1. Allgemeines

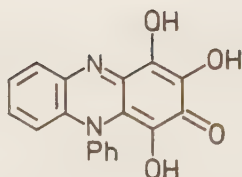
Im Gegensatz zu aliphatischen Aminen kondensieren aromatische 1,2-Diamine mit Oxokohlenstoffsäuren außerordentlich leicht^{1c,f,3}. Wie schon erwähnt, läßt sich aus Krokonsäure und o-Phenylendiamin das intensiv farbige Chinoxalin 180a (siehe

Bisamidin 40 und dessen N-substituierte Derivate sind auf diese Weise nicht zugänglich⁵⁴.

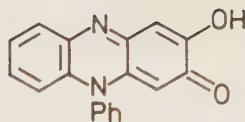


Aus Rhodizonsäure (14) oder Hydroxy-benzochinonen lassen sich tieffarbige Phenazine gewinnen. Wie schon in der Einleitung angesprochen, reagiert 14 mit o-Phenylendiamin zu dem Chinoxalin 48, das zu höheren Ringsystemen weiterkondensiert^{55,59,60}. Mit N-Phenyl-o-phenylendiamin entsteht direkt das zweifache Kondensationsprodukt 50⁶¹. Die heterocyclischen Benzochinonimidine 202 und 203 (Aposafranine) bzw. deren Tautomere sind aus Tetrahydroxy-⁶¹ und 2,5-Dihydroxy-Benzochinon¹⁸¹ herstellbar.



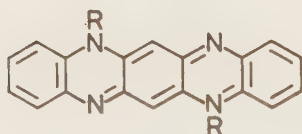


202

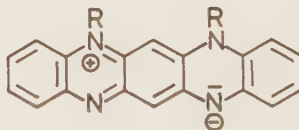


203

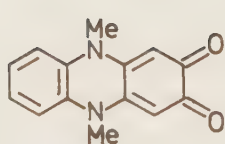
Ausgehend von 203 gelangt man zu den Fluorindinen 204a und deren zwitterionischen Isomeren b^{181,182}. Ein weiteres Isomeres c kann aus dem o-Chinon 205 gewonnen werden^{113b}.



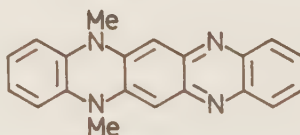
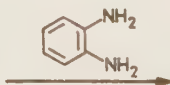
204a



204b



205



204c

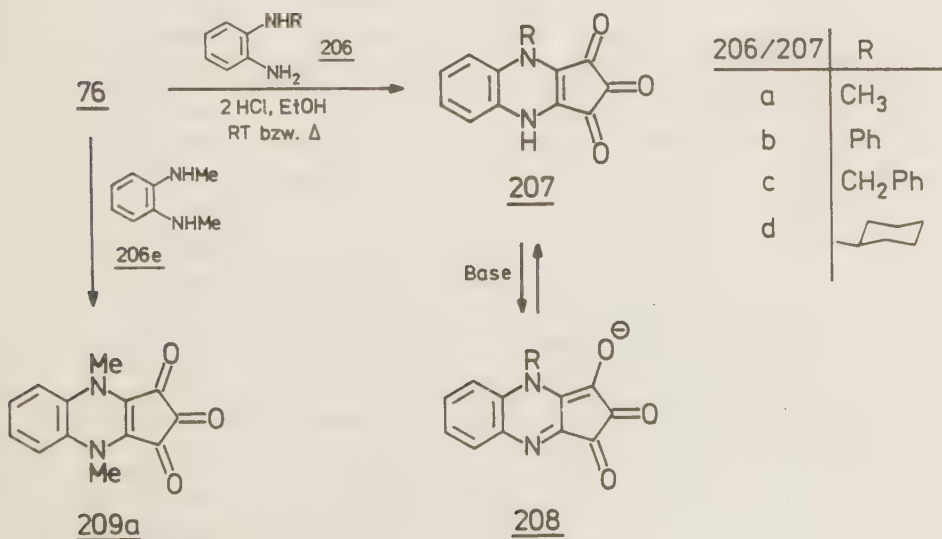
Auf der Basis von Krokonsäure sind derartige polycyclische Kondensationsprodukte - mit Ausnahme von 45 - nicht bekannt. Es liegt somit nahe, solche Systeme ausgehend von aromatisch anelierten Krokonsäurediamiden zu synthetisieren und deren Eigenschaften zu untersuchen.

4.2. Synthese aromatischer Krokonsäurediamide

4.2.1. Reaktion von Dikaliumkrokonat (76) mit N-substituierten o-Phenylendiaminen

Die Umsetzung von 76 mit N-Methyl-o-phenylendiamin (206a) in Gegenwart von zwei Äquivalenten Salzsäure ergibt in mittlerer Ausbeute das Diamid 207a in Form eines dunkelbraunen amorphen Pulvers. Es empfiehlt sich, die Aminkomponente in Alkohol gelöst sehr langsam zum Reaktionsgemisch zuzutropfen, da sonst auch größere Mengen eines blauen Biskondensationsprodukts (siehe Kap. 4.2.1.) anfallen.

Reaktionen mit den o-Phenylendiaminen 206b-d liefern dagegen gut kristallisierende Diamide in hohen Ausbeuten. Die Produkte 207b-d sind in Festsubstanz grün, in Lösung braun. Durch Basen lassen sie sich reversibel zu grünen, mesomeriestabilisierten Anionen 208 deprotonieren.



Mit N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin (206e) erhält man unter ähnlichen Reaktionsbedingungen das dunkelbraune schwerlösliche Produkt 209a.

Die spektroskopischen Daten von 207 und 209a sind in Tabelle 25 dargestellt. Von den schlecht löslichen Verbindungen 207a und 209a konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden. Aufgrund der geringen Reinheit wurde von 207a auch kein Elektronenspektrum angefertigt.

Tabelle 25: Spektroskopische Daten von 207 und 209a

Verb.	$^1\text{H-NMR } \delta[\text{ppm}]$ (DMSO- $[\text{D}_6]$)	IR (KBr) $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$
207a		3185 w 1485 s 3105 w 1457 s 1710 s 1437 s 1625 s 1404 s 1608 s 1310 s 1560 s 763 m
207b	6.78 mc 4H Ar-H 7.47 mc 5H Ph-H	3182 w 1485 s 3114 w 1458 s 3017 w 1410 s 1716 s 1311 s 1625 s 751 s 1611 s 694 s 1549 s
207c	5.38 bs 2H $-\text{CH}_2\text{-Ph}$ 6.69 mc 4H Ar-H 7.17-7.63 m 5H Ph-H	3182 w 1555 s 3120 w 1526 s 3031 w 1487 s 1713 s 1431 s 1623 s 1308 s 1608 s 757 s

Fortsetzung von Tabelle 25:

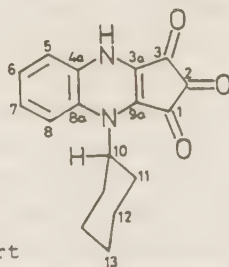
Verb.	$^1\text{H-NMR } \delta[\text{ppm}]$ (DMSO- $[\text{D}_6]$)	IR (KBr) $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	
207d	0.98-2.56	3193 w	1606 s
	m 10H $-\text{CH}_2-$	3115 w	1547 s
	4.80 bs 1H N-CH	2935 m	1485 s
	6.47-7.28	2856 m	1451 s
	m 4H Ar-H	1712 s	1437 s
		1625 s	755 m
209a		3115 w	1485 s
		3060 w	1444 s
		1702 s	1413 s
		1626 s	1394 s
		1599 s	1308 s
		1543 s	1105 s
	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)		
	Aceton bzw. CH_3CN	CH_2Cl_2 / NEt_3 (5:1)	
207b	343 (3.53)	280 (4.21)	
	364 (3.00)	344 (sh; 3.86)	
	460 (4.30)	436 (sh; 4.38)	
	539 (sh; 3.70)	451 (sh; 4.49)	
	586 (3.66)	455,5 (4.51)	
	(Aceton)	560 (sh; 3.58)	
		597 (3.81)	
		642 (sh; 3.64)	

Fortsetzung von Tabelle 25:

Verb.	UV/Vis $\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ)	
207c	Aceton bzw. CH_3CN	CH_2Cl_2 / NEt_3 (5:1)
	343 (3.60)	295 (4.02)
	463 (4.35)	329 (sh; 3.89)
	541 (sh; 3.50)	345 (sh; 3.83)
	586 (3.64)	412 (sh; 4.01)
	(Aceton)	433 (4.42)
		456,5 (4.62)
		564 (sh; 3.53)
		598 (3.65)
		635 (sh; 3.58)
207d	207 (4.27)	287 (4.22)
	247 (4.33)	330 (3.95)
	279 (sh; 4.26)	435 (sh; 4.41)
	285 (4.31)	454,5 (4.58)
	322 (sh; 3.67)	610 (3.58)
	344 (3.51)	625 (sh; 3.57)
	456 (4.30)	
	472 (sh; 4.27)	
	579 (sh; 3.59)	
	(CH_3CN)	
209a	204 (4.26)	342 (3.52)
	214 (sh; 4.19)	467 (sh; 4.33)
	250 (4.31)	482 (4.35)
	276 (sh; 4.20)	559 (sh; 3.62)
	283,5 (4.34)	595 (3.52)
	310 (sh; 3.65)	653 (sh; 3.08)
	(CH_3CN)	

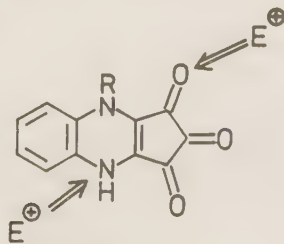
Fortsetzung von Tabelle 25:

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)			
207d	24.23	t	C-11, C-12,	154.53 s C-9a ^{a)}
	25.53	t	C-13	174.04 s C-3 ^{a)}
	29.05	t		176.43 s C-1 ^{a)}
	58.43	d	C-10	183.94 s C-2
	117.88	d	C-5, C-8	
	118.52	d	"	
	125.70	d	C-6, C-7	
	126.15	d	"	
	133.24	s	C-8a, C-4a	
	133.27	s	"	
	151.63	s	C-3a ^{a)}	
a) Zuordnung nicht gesichert				



4.2.2. Umsetzung von 207 mit Elektrophilen

Elektrophile haben zwei Möglichkeiten, mit 207 zu reagieren. Zum einen können sie am unsubstituierten Stickstoffatom angreifen, andererseits an der dazu konjugierten Carbonylgruppe unter Ausbildung eines Krokonsäureimins.

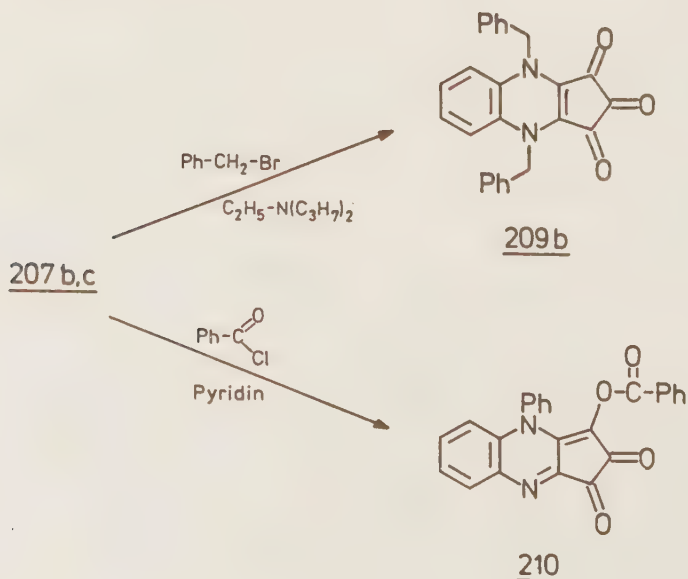


207

Der Reaktionsverlauf läßt sich unter dem Aspekt vorhersagen, daß es sich bei 207 um ein vinyloges Amid handelt (vgl. "Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen"¹⁸³).

Die Umsetzung von 207c mit Benzylbromid in Gegenwart von Diisopropylethylamin führt nach langer Reaktionszeit in nur mäßiger Ausbeute zu dem rotbraunen N-Alkylierungsprodukt 209b (spektroskopische Daten siehe Tabelle 26). Auch durch Erhitzen des Reaktionsgemischs oder Wahl anderer Lösungsmittel und Basen konnte die Ausbeute nicht gesteigert werden.

Sehr glatt und schnell verläuft hingegen die Reaktion von 207b mit Benzoylchlorid. In diesem Fall erfolgt der Angriff am O-Atom. Das dabei gebildete Produkt 210 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 26) bildet schwarze Nadeln; seine Lösung in organischen Solventien ist orange-braun. In Gegenwart von Wasser ist 210 stabil; durch Basen wird es jedoch schnell zum Edukt hydrolysiert.



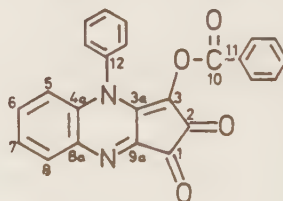
Die analoge Umsetzung von 207b mit Acetylchlorid ergibt ein stark feuchtigkeitsempfindliches Produkt, das nicht weiter charakterisiert wurde.

Tabelle 26: Spektroskopische Daten von 209b und 210

Verb.	$^1\text{H-NMR } \delta [\text{ppm}]$ (CDCl_3)	IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	UV/Vis $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ (lg ϵ) (CH_2Cl_2)
209b	5.48 s 4H $-\text{CH}_2-$	1707 s	251.5 (4.38)
	6.58 s 4H Ar-H	1621 s	282 (sh; 4.26)
	7.32 s 10H Ph-H	1604 s	286.5 (4.28)
		1545 s	333 (3.68)
		1485 s	347 (3.65)
		1441 s	473 (sh; 4.31)
			485 (4.32)
210			593 (sh; 3.60)
			656 (sh; 3.20)
	6.41 mc 2H Ar-H	1759 s	244 (4.40)
	7.03-7.65	1743 s	266 (4.24)
	m 10H Ph-H	1691 s	310 (sh; 4.16)
	7.78 mc 2H Ar-H	1574 s	325 (4.33)
		1545 s	336 (4.30)
		1403 s	366 (sh; 4.12)
		1241 s	382 (4.25)
		1081 s	400 (4.17)
		1064 s	475 (3.03)
			496 (sh; 3.00)

Fortsetzung von Tabelle 26:

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ $\delta[\text{ppm}]$ (CDCl_3)			
210	115.74	d	C-5, C-8	137.24 s C-3a ^{a)}
	126.55	d	Ar-C ^{b)}	148.66 s C-12a ^{a)}
	127.12	s	C-3 ^{a)}	150.14 s C-9a ^{a)}
	127.61	d	Ar-C ^{b)}	162.23 s C-10
	128.00	d		174.34 s C-2
	130.24	d		188.12 s C-1
	130.33	d		
	132.03	d		
	132.54	d		
	133.51	s	C-11	
	133.91	d	Ar-C ^{b)}	
	135.18	s	C-8a, C-4a	
	a) Zuordnung nicht gesichert			
	b) genauere Zuordnung nicht möglich			

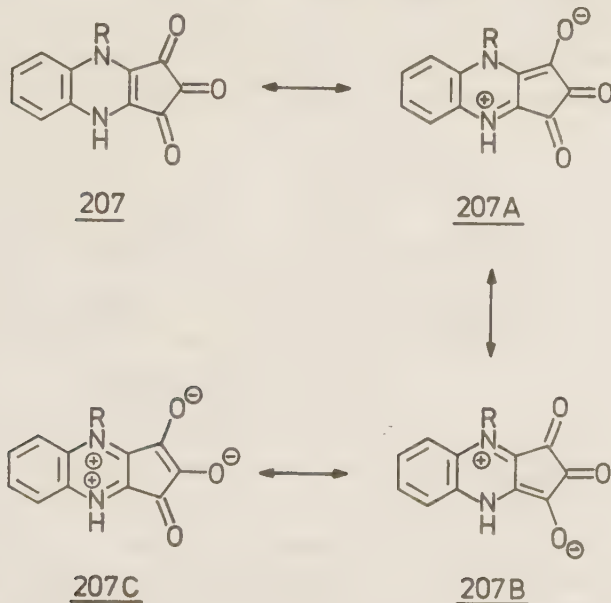


4.2.3. Spektrendiskussion

4.2.3.1. IR-Spektren

In den IR-Spektren der disubstituierten Krokonsäurediamide 209 treten jeweils zwei intensive Carbonylbanden auf. Die Bande oberhalb 1700 cm^{-1} ist dabei, wie bei 75 (siehe Kap. 1.2.3.1.), der zentralen ketonartigen, die zwischen 1621 und 1626 cm^{-1} den amidartigen C=O -Funktionen zuzuordnen. In den Spektren der monosubstituierten Derivate 207 erscheint noch eine dritte Carbonylbande bei etwa 1608 cm^{-1} , die auf die mit der NH -Gruppe in Konjugation stehenden Carbonylfunktion zurückzuführen ist.

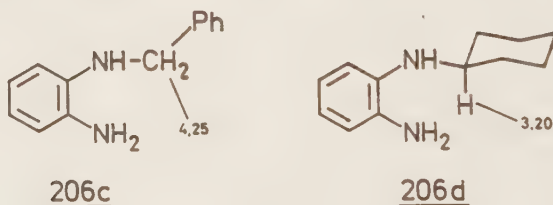
Die gegenüber 75 (siehe Tabelle 1) leichte Verschiebung der Banden zu niedrigeren Wellenzahlen läßt den Schluß zu, daß bei 207 vermehrt auch dipolare Grenzstrukturen (207A-C) zur Geltung kommen, bei denen ein "aromatisches" Chinoxalin vorliegt.



Ein völlig verschiedenartiges Bandenmuster zeigt das Spektrum des O-Benzoylierungsprodukts 210. In diesem Fall erscheinen drei starke Carbonylbanden bei 1759, 1743 und 1691 cm^{-1} , wobei die mit der höchsten Frequenz auf die Estergruppe zurückgeht. Die beiden restlichen C=O-Gruppen haben, verglichen mit 207, erhöhten Ketoncharakter; selbst die mit der N-Ph-Gruppe konjugierte Carbonylfunktion gibt zu einer Bande mit relativ hoher Frequenz Anlaß. Die C-O-Valenzschwingung ruft eine breite intensive Bande bei 1241 cm^{-1} hervor, die für Estergruppierungen charakteristisch ist⁷⁷.

4.2.3.2. ^1H -NMR-Spektren

Die Methylenprotonen der Benzylgruppen von 207c und 209b geben zu Signalen bei 5.38 bzw. 5.48 ppm Anlaß. Das zum N-Atom geminale Proton am Cyclohexylring von 207d ruft ein breites Signal bei 4.80 ppm hervor. Gegenüber denen der Edukte 206c,d sind diese Resonanzen um mehr als 1 ppm tieffeldverschoben, was für eine merkliche Positivierung der Stickstoffatome spricht.



^1H -NMR δ [ppm] (CDCl_3)

4.2.3.3. ^{13}C -NMR-Spektren

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 207d erscheinen drei Signale bei 183.94, 174.53 und 174.04 ppm, die den Carbonylkohlenstoffatomen 1,2 und 3 zuzuordnen sind. Insbesondere das Signal von C-2 ist gegenüber dem entsprechenden von 75d (siehe Tabelle 3) deutlich hochfeldverschoben. Die C-Atome 1 und 3 der amidartigen Ketogruppen werden durch die Benzoanellierung dagegen nur geringfügig beeinflusst. Die Signale der beiden restlichen C-Atome des Fünfrings erscheinen etwas weiter im Tieffeld als bei 75d.

Auch im Spektrum von 210 treten drei verschiedene, von Carbonyl-C-Atomen herrührende, Signale auf. C-1 ruft eine Resonanz bei 188.12 ppm hervor, was ebenfalls den ketonartigen Charakter dieser C=O-Gruppe belegt. Im gleichen Bereich erscheinen die Signale der zentralen Ketofunktionen von Krokonsäure und ihrem

Diethylester (siehe Tabelle 3). Das Carbonylsignal der Benzoyl-gruppierung erscheint bei 162.23 ppm.

Deutlich alternierende Signallagen weist der Merocyaninteil des Moleküls auf. Das Carbonyl-C-Atom 2 gibt zu einem Signal bei 174.34 ppm Anlaß, ähnlich wie C-1 und C-3 von 207d. Das Signal von C-3 erscheint bei 127.12 ppm, das von C-3a bei 137.24 ppm. Das Iminokohlenstoffatom C-9a erzeugt ein Signal bei 150.14 ppm.

4.2.3.4. Elektronenspektren

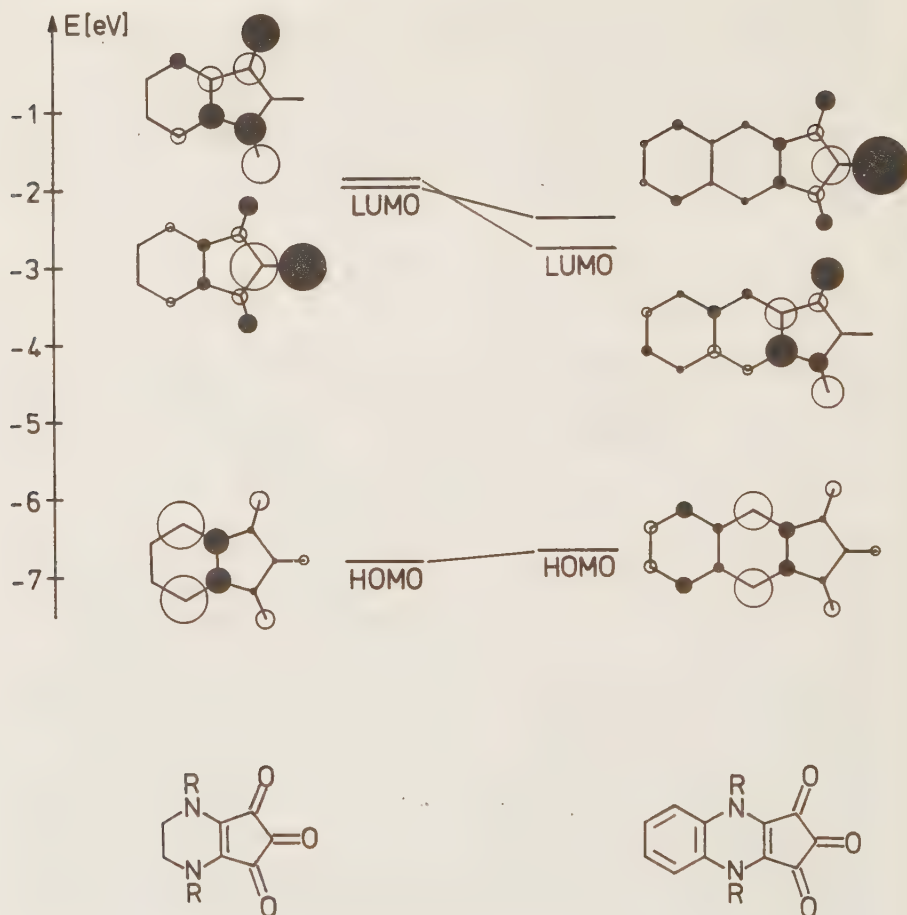
Die längstwelligen Absorptionsmaxima der monosubstituierten Derivate 207 treten bei etwa 580 nm auf; die disubstituierten, 209, absorbieren etwas längerwellig. Bei letzteren erscheinen obendrein noch schwache Schultern zwischen 650 und 660 nm.

Im Vergleich zu den Krokonsäurediamiden 75 bewirkt die Benzo-anellierung eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Bande um mehr als 100 nm. Dieser Effekt läßt sich mit Hilfe der Grenzorbitale erklären (siehe Abbildung 10). Einer PPP-Rechnung⁸⁴ zufolge tritt im HOMO der Diamide 207 und 209 zwischen den Stickstoffatomen und dem anellierten Benzolring eine antibindende Wechselwirkung, im LUMO und dem darüberliegenden MO jeweils eine bindende auf, so daß das HOMO relativ zu dem von 75 energetisch angehoben, das LUMO sowie das höherliegende MO abgesenkt wird, wodurch ein kleinerer HOMO-LUMO-Abstand resultiert. Der längstwellige Übergang entspricht dabei einem Ladungsdichtetransfer von den N-Atomen auf die amidartigen Carbonylgruppen.

Die Substituenten an den N-Atomen haben nur einen geringen Einfluß auf die Bandenlage.

Die nächst kürzerwellige intensivere Bande erscheint bei ca. 460 nm (482 nm bei 209a, 485 nm bei 209b). Oft treten zwischen den beiden längstwelligen Banden noch Schultern auf.

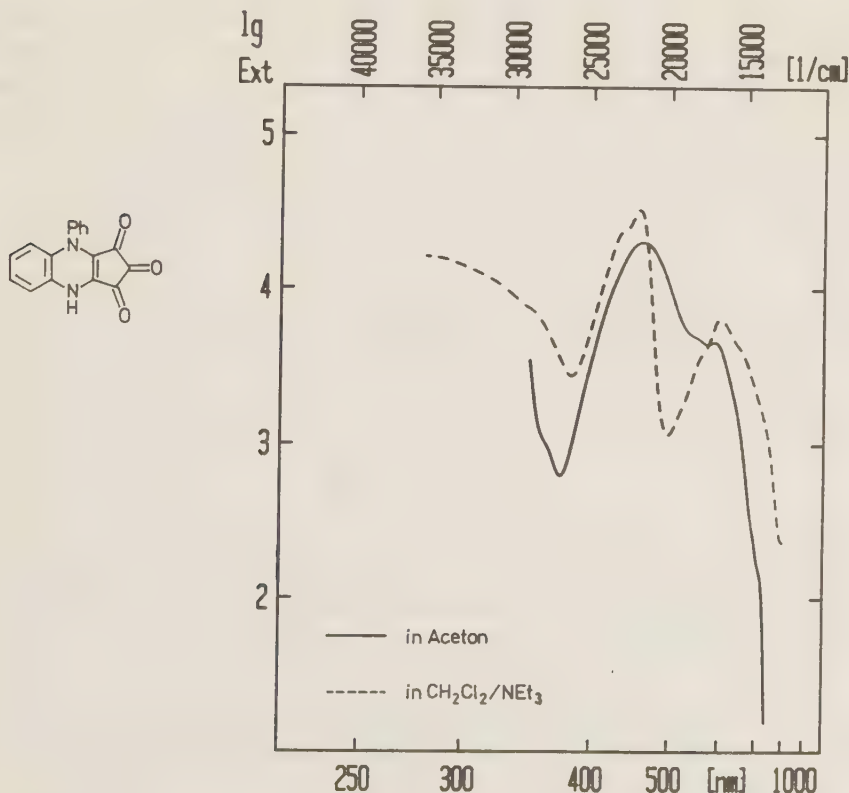
Abbildung 10: Grenzorbitale von 75 und 207/209 (PPP)



Die intensiv grüne Farbe der Anionen 208 läßt sich im wesentlichen auf zwei von mehreren Schultern begleitete Hauptmaxima bei ca. 455 und 600 nm zurückführen. Die Lage der Banden unter-

scheidet sich somit kaum von der der Edukte 207. Im Gegensatz dazu sind sie jedoch deutlicher voneinander getrennt, wodurch sich der andere Farbeindruck ergibt. Die Absorptionsspektren von 207b in neutralem und basischen Lösungsmittel sind in Abbildung 11 dargestellt.

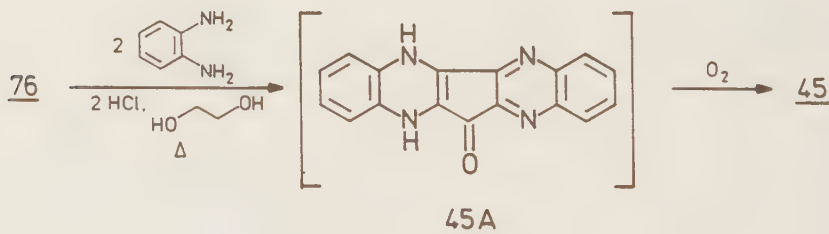
Abbildung 11: Elektronenspektren von 207b in Aceton und Methylenchlorid / Triethylamin



Wesentlich kürzerwellig als 207 und 209 absorbiert das Krokon-säureimin 210. Die sehr scharfe längstwellige Bande erscheint in diesem Fall bei 400.5 nm. Darüberhinaus treten noch zwei Schultern geringer Intensität bei 475 und 496 nm auf.

4.3. Reduzierte Formen von 45

Kondensiert man Dikaliumkrokonat mit zwei Äquivalenten o-Phenylendiamin in Gegenwart von Salzsäure, so erhält man zunächst eine tiefbraune Lösung, aus der nach einiger Zeit stets das gelbgrüne, sehr schwerlösliche Oxidationsprodukt 45 ausfällt (siehe experimenteller Teil). Das primäre Kondensationsprodukt 45a oder eines seiner Tautomeren ist dabei nicht faßbar.

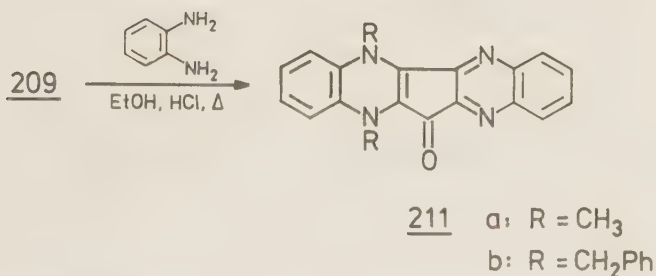


Als weitaus stabiler sollten sich dagegen N-substituierte Formen von 45a erweisen. Für ihre Synthese bieten sich die Krokon-säurediamide 207 und 209 als Ausgangsmaterialien an.

4.3.1. Umsetzung von 207 und 209 mit o-Phenylendiaminen

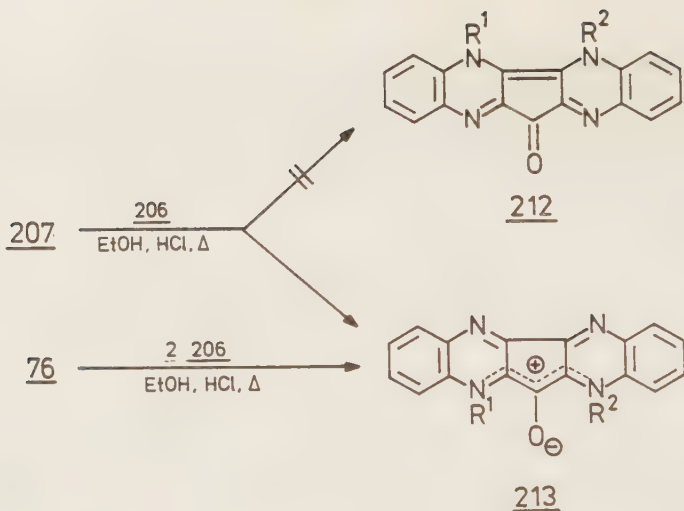
Wie die Diamide 75 (siehe Kapitel 3.1.2.) reagieren auch die aromatisch anellierten Derivate 207 und 209 außerordentlich leicht mit o-Phenylendiamin. So ergibt die Umsetzung von 209 in

Ethanol in Gegenwart katalytischer Mengen Salzsäure die Produkte 211 in hohen Ausbeuten (spektroskopische Daten siehe Tabelle 27). 211a bildet schwarze verfilzte Nadeln, 211b goldene Säulen. Die Lösungen sind in beiden Fällen rotviolett.



Einen interessanten Verlauf nimmt die Reaktion von 207 mit einem weiteren Äquivalent monosubstituierten o-Phenylendiamin. Im Prinzip lassen sich hierbei zwei Isomere, 212 und 213 erwarten. Tatsächlich erhält man allein die mesomeriestabilisierten zwitterionischen Derivate 213 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 27). 212 konnte nicht nachgewiesen werden. Einfacher lassen sich die Produkte 213 auch direkt aus Dikaliumkrokonat und zwei Äquivalenten 206 herstellen.

Die Verbindungen 213 bilden schwarze, violette oder kupferrot glänzende, meist faserartige Kristalle; die Lösungen in organischen Solventien sind tiefblau. Die Elementaranalysen liefern trotz hohem Reinheitsgrad der Proben oft zu niedrige Kohlenstoffwerte. Auch durch Zusatz von Vanadinpentoxid als Verbrennungskatalysator konnten die Meßwerte nur wenig verbessert werden. Es ist bekannt, das höher kondensierte Systeme, wie z. B. Fluorindine^{184a,b}, oder Polymethine^{184c} oft schwer verbrennbar sind. Die Konstitution von 213 wurde ¹H-NMR-, IR- und insbesondere massenspektroskopisch (Hochauflösung) abgesichert.



213	a	b	c	d	e	f
R^1	CH ₃	Ph	CH ₂ Ph		CH ₃	CH ₃
R^2	CH ₃	Ph	CH ₂ Ph		Ph	C ₂ H ₅

Auch 211a ist in ein blaues Produkt 213 überföhrbar. So ergibt die Umsetzung mit Triäthylloxonium-tetrafluoroborat unter nachfolgender Hydrolyse mit Natronlauge neben größeren Mengen Edukt das Derivat 213f. Demzufolge findet die Alkylierung nicht am Sauerstoff- sondern an einem Stickstoffatom statt.

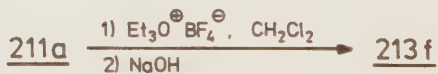


Tabelle 27: Spektroskopische Daten von 211 und 213

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ) (CH_2Cl_2)
211a	3.33 s 3H $-\text{CH}_3$	1655 m	250 (4.26)
	3.77 s 3H $-\text{CH}_3$	1619 m	286 (4.45)
	6.12-6.90	1605 m	347 (4.20)
	m 4H Ar-H	1567 m	371 (sh; 4.04)
	7.24-7.88	1536 s	482 (sh; 3.99)
	s 4H Ar-H	1492 s	518 (4.28)
	(CDCl_3)	1450 s	548 (4.33)
		1419 s	721 (sh; 3.35)
		1373 m	739 (3.36)
211b		1119 m	778 (sh; 3.35)
		1661 m	249 (4.33)
		1619 m	281 (4.48)
		1604 s	341 (4.22)
		1565 s	368 (sh; 4.06)
		1541 s	516 (sh; 4.28)
		1490 s	535 (4.30)
		1440 s	662 (sh; 3.31)
		1412 s	728 (3.40)
		1391 s	767 (3.38)
		1267 m	
		1127 m	

Fortsetzung von Tabelle 27:

213a	4.22 bs 6H -CH ₃	1603 m	259 (sh; 4.28)
	7.54 bs 8H Ar-H	1581 s	271 (sh; 4.38)
	(CF ₃ COOH)	1525 s	277 (4.40)
		1501 s	308.5 (4.55)
		1450 s	323 (sh; 4.48)
		1401 s	361 (sh; 4.03)
		1305 m	552 (4.33)
		1295 m	591 (4.72)
		1091 m	727 (sh; 3.53)
			800 (sh; 3.09)
213b	6.94 mc 2H Ar-H	1623 m	271 (sh; 4.41)
	7.24-7.77	1601 s	280 (4.47)
	m 14H Ar-H	1576 s	300 (sh; 4.49)
	7.89 mc 2H Ar-H	1531 s	311 (4.55)
	(CF ₃ COOH)	1517 m	322 (sh; 4.49)
		1490 m	364 (sh; 3.90)
		1473 m	561 (sh; 4.28)
		1417 s	595 (4.66)
		1302 m	702, (sh; 3.72)
			764 (sh; 3.29)
213c	6.03 bs 4H -CH ₂ -	1599 m	274 (sh; 4.44)
	6.98-7.86	1578 s	280 (4.46)
	m 8H Ar-H	1532 s	300 (sh; 4.50)
	7.35 bs 10H Ar-H	1481 s	310 (4.56)
	(CF ₃ COOH)	1458 s	322 (sh; 4.50)
		1426 s	361 (sh; 4.06)
		1293 s	562 (sh; 4.34)
		1165 m	595 (4.70)
			708 (sh; 3.67)
			784 (sh; 3.20)

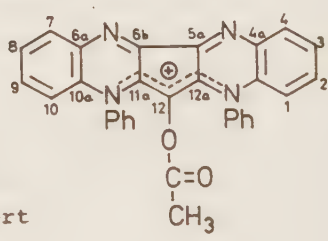
Fortsetzung von Tabelle 27:

213d	1.19-2.73		2933 s	237 (4.27)
	m 20H	-CH ₂ -	2855 m	273 (4.40)
	5.76 mc	2H N-CH	1592 s	280 (4.42)
	7.32-7.65		1572 s	310 (4.55)
	m 6H	Ar-H	1532 s	322 (sh; 4.49)
	7.92 mc	2H Ar-H	1474 s	361 (sh; 4.05)
	(CF ₃ COOH)		1408 s	565 (sh; 4.31)
			1374 s	600 (4.69)
			1329 s	703 (sh; 3.74)
			1295 s	732 (sh; 3.59)
213e	4.16 bs	3H -CH ₃	1602 m	268 (sh; 4.39)
	6.88 mc	1H Ar-H	1578 s	277 (4.43)
	7.20-7.87		1524 s	297 (sh; 4.48)
	m 12H	Ar-H	1485 s	308 (4.53)
	(CF ₃ COOH)		1447 s	321 (sh; 4.44)
			1431 s	359 (sh; 4.03)
			1400 s	556 (sh; 4.27)
			1302 m	591 (4.65)
				708 (sh; 3.66)
				780 (sh; 3.25)
213f	1.50 t	3H I=7 Hz	1603 s	272 (sh; 4.37)
		-CH ₃	1579 s	278 (4.39)
	4.23 s	3H -CH ₃	1527 s	309 (4.54)
	4.92 q	2H I=7 Hz	1494 s	323 (sh; 4.46)
		-CH ₂	1449 s	363 (sh; 3.96)
	7.03-7.36		1426 s	556 (4.31)
	m 6H	Ar-H	1404 s	593,5 (4.70)
	7.82-7.90		1300 s	729 (sh; 3.52)
	m 2H	Ar-H	1092 s	798 (sh; 3.13)
	(CDCl ₃)			

Tabelle 28: Spektroskopische Daten von 214

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm] (DMSO- $[\text{D}_6]$)	IR (KBr) $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ) (CH_3CN)
a	0.76 s 3H $-\text{CH}_3$	1777 m	237 (4.31)
	7.00 d 1H I=6 Hz	1629 m	251 (sh; 4.26)
	Ar-H	1591 m	347 (4.64)
	7.36-7.95	1563 s	365 (4.72)
	m 14H Ar-H	1501 s	421 (sh; 4.10)
	7.04 d 1H I=6 Hz	1470 s	450 (4.42)
	Ar-H	1450 s	472 (4.55)
	8.40 d 1H I=6 Hz	1356 m	557 (sh; 3.36)
	Ar-H	1181 s	
	8.44 d 1H I=6 Hz	1156 s	
	Ar-H	1123 s	
		1075 s	
		1060 s	
b	8.88-7.90	1739 m	243,5 (4.51)
	m 21H Ar-H	1629 m	348 (4.63)
	8.43 mc 2H Ar-H	1593 m	366 (4.72)
		1563 s	426 (sh; 4.09)
		1502 s	450 (4.40)
		1472 s	473,5 (4.55)
		1452 s	516 (sh; 3.79)
		1356 m	
		1236 s	
		1182 s	
		1156 s	
		1123 s	
		1083 s	

Fortsetzung von Tabelle 28:

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$	$\delta[\text{ppm}]$	(CDCl_3)
a	18.96	q	$-\text{CH}_3$
	128.55	d	
	128.94	d	
	129.12	d	$\text{Ar-C}^{\text{b)}$
	131.33	d	
	131.67	d	
	132.54	d	
	132.94	s	C-12
	135.72	s	C-4a, C-6a, C-10a, C-13a ^{a)}
			a) Zuordnung nicht gesichert b) genauere Zuordnung nicht möglich
			

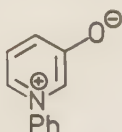
4.3.3. Spektrendiskussion

4.3.3.1. IR-Spektren

Die Verbindungen 211 zeigen C=O -Valenzschwingungen bei 1655 (a) bzw. 1661 cm^{-1} (b). Bei den aliphatischen Homologen 182 treten diese Banden im gleichen Frequenzbereich auf (siehe Tabelle 18).

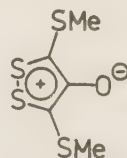
Im Gegensatz dazu weisen die Spektren von 213 keine Carbonylbanden auf. Vielmehr zeigen alle Derivate eine charakteristische, sehr intensive Bande zwischen 1400 und 1410 cm^{-1} , bzw. bei 1417 und 1426 cm^{-1} bei 213b und c, die auf eine C-O -Valenzschwingung zurückzuführen sein dürfte. Die Lage der Bande läßt auf einen partiellen Doppelbindungscharakter der Bindung infolge der Konjugation mit der elektronenziehenden C=N -Bindung

schließen. Auch die dipolaren Verbindungen 215^{185a} und 216¹⁸⁶ geben zu C-O-Banden bei verhältnismäßig hohen Wellenzahlen Anlaß. In der Regel treten C-O-Valenzschwingungen im Bereich von 1020 bis 1300 cm⁻¹ auf⁷⁷.



215

1365



216

1450

IR $\nu_{\text{C=O}}$ [cm⁻¹]

In den Spektren der Acylierungsprodukte 214 erscheint jeweils eine Bande bei 1777 (a) bzw. 1739 cm⁻¹ (b). Die Bandenlage ist für Ester charakteristisch⁷⁷. Es ist damit bewiesen, daß das Elektrophil am Sauerstoff, nicht an einem der Stickstoffatome angegriffen hat (vgl. 210 in Kap. 4.2.3.1.). Die C-O-Bindung gibt zu einer intensiven Bande bei 1181 (a) bzw. 1236 cm⁻¹ Anlaß; die sehr breite, aufgespaltene Bande bei etwa 1080 cm⁻¹ geht auf das Tetrafluoroborat-Anion zurück.

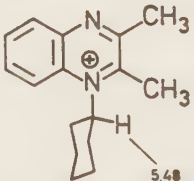
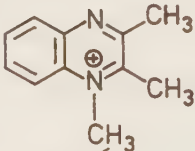
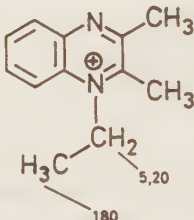
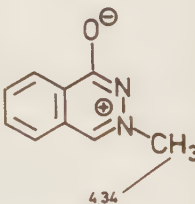
4.3.3.2. ¹H-NMR-Spektren

Im ¹H-NMR-Spektrum von 211a erscheinen zwei Singulets bei 3.33 und 3.77 ppm. Verglichen mit denen von 182a (siehe Tabelle 18) sind sie leicht tieffeldverschoben.

Die Signale der Alkylgruppen von 213 weisen dagegen eine bemerkenswerte Tieffeldlage auf, was auf die hohe positive Partialladung an den Stickstoffatomen des Vinamidiniumsystems zurückzuführen ist. Das Signal der Methylprotonen von 213a erscheint bei 4.22 ppm, das der Methylenprotonen von 213f bei 4.92 ppm. Das Proton am tertiären C-Atom des Cyclohexylrestes (213d) gibt

zu einem, bei 5.76 ppm zentrierten Multipllett Anlaß. Das Signal der benzyllischen Methylengruppen von 213c tritt bei 6.03 ppm auf. Ähnlich tiefe Signallagen wurden auch bei Chinoxaliniumsalzen (217) oder der zwitterionischen Verbindung 218 gefunden (siehe Tabelle 29).

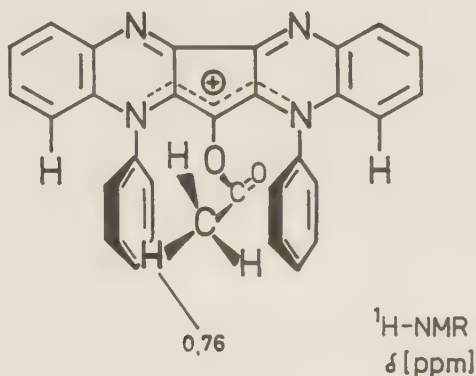
Tabelle 29: ^1H -NMR-Daten 217 und 218
(δ [ppm])

 (CD_3NO_2) 217a¹⁸⁷	 (CF_3COOH) 217b¹⁸⁸	 (CF_3COOH) 217c¹⁸⁹	 (DMSO-$[\text{D}_6]$) 218^{185b}
---	--	--	--

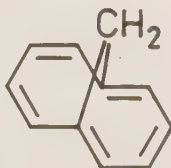
Trotz verhältnismäßig guter Löslichkeit der Derivate 213 in organischen Solventien fallen die ^1H -NMR-Spektren oft sehr schlecht aus. Die Signale sind verbreitert und müssen hoch verstärkt werden. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf einen geringen Radikalanteil infolge von Luftoxidation zurückzuführen. Die Signallagen in Trifluoressigsäure unterscheiden sich von denen in Deuteriochloroform nur unwesentlich.

Im ^1H -NMR-Spektrum von 214a fällt das Signal bei 0.76 ppm auf. Methylprotonen von Acetylgruppen geben in der Regel zu Signalen bei etwa 2.00 ppm Anlaß⁷⁷. Diese signifikante Hochfeldverschiebung ist ein Indiz dafür, daß sich die Methylgruppe oberhalb der Ringebene der Phenylkerne befindet. Sterische Wechselwirkungen mit den peri-H-Atomen, sowie mit der Estergruppe zwingen

die Phenylreste dazu, sich aus der Ebene des starren Cyclopentadichinoxalinsystems herauszudrehen. Diese Aussage läßt sich anhand von Molekülmodellen veranschaulichen.



Ähnliche paramagnetische Verschiebungen wurden auch bei Signalen von Alkylprotonen überbrückter Aromaten, wie z. B. para-Cyclophanen¹⁹⁰ oder insbesondere dem Annulen 219¹⁹¹ beobachtet. Die Methylengruppe von 219 erzeugt ein Signal bei -0.5 ppm.



219

4.3.3.3. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum

Die hohe Symmetrie von 214a äußert sich auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum. Die Methinkohlenstoffatome 11a und 12a (siehe Tabelle 28)

rufen nur ein einziges Singulett bei 147.48 ppm, C-12 eines bei 132.94 ppm hervor. Die alternierenden Signallagen sind für Vinamidiniumsysteme charakteristisch. Das Signal der Iminokohlenstoffatome 5a und 5b erscheint, ähnlich wie das von C-9a bei 210 (siehe Tabelle 26), bei 141.06 ppm. Das Carbonylkohlenstoffatom gibt zu einem Signal bei 168.80 ppm Anlaß, wie es auch bei anderen ungesättigten Essigsäureestern beobachtet wurde^{80d}. Der Ringstrom der Phenylgruppen hat nur einen geringfügigen Einfluß auf die chemische Verschiebung des Methyl-C-Atoms. Das Signal tritt bei 18.96 ppm auf und ist im Vergleich zu den Signalen anderer Acetylverbindungen um etwa 1-2 ppm hochfeldverschoben.

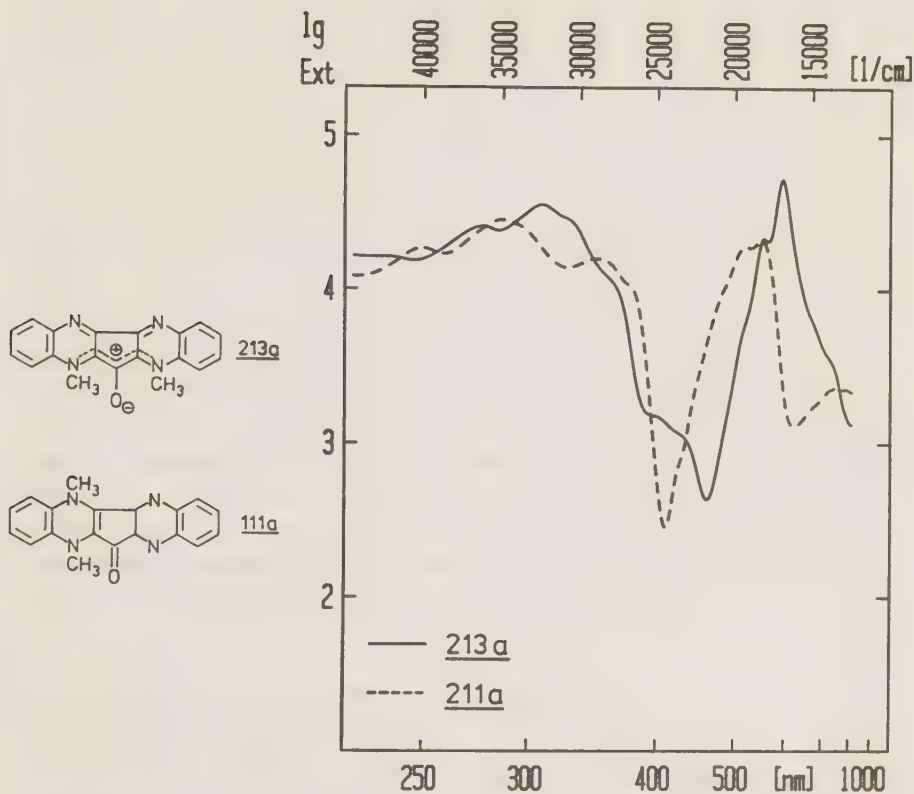
4.3.3.4. Elektronenspektren

Die längstwelligsten Maxima von 211 erscheinen bei 548 (a) bzw. 535 nm (b) und somit im selben Wellenlängenbereich wie die der aliphatischen Derivate 182 (siehe Tabelle 18). Im Gegensatz dazu sind die Banden jedoch wesentlich intensiver und weisen darüberhinaus noch eine Vorbande oder Schulter bei 518 (a) bzw. 516 nm (b) auf. In den Spektren beider Verbindungen 211 erscheint zwischen 600 und 800 nm noch eine sehr breite, von Schultern begleitete Bande von geringer Intensität.

Um etwa 60 nm längerwellig absorbieren die blauen zwitterionischen Derivate 213. Das längstwellige Maximum liegt bei 590 - 600 nm, das nächst kürzerwellige, gelegentlich als Schulter auftretende, zwischen 550 und 561 nm (in Methylenchlorid). Auch hier treten oberhalb von 700 nm zwei wenig intensive, manchmal schlecht erkennbare Schultern auf.

Die Elektronenspektren von 211a und 213a sind in Abbildung 12 dargestellt.

Abbildung 12: Elektronenspektren von 211a und 213a (in CH_2Cl_2)

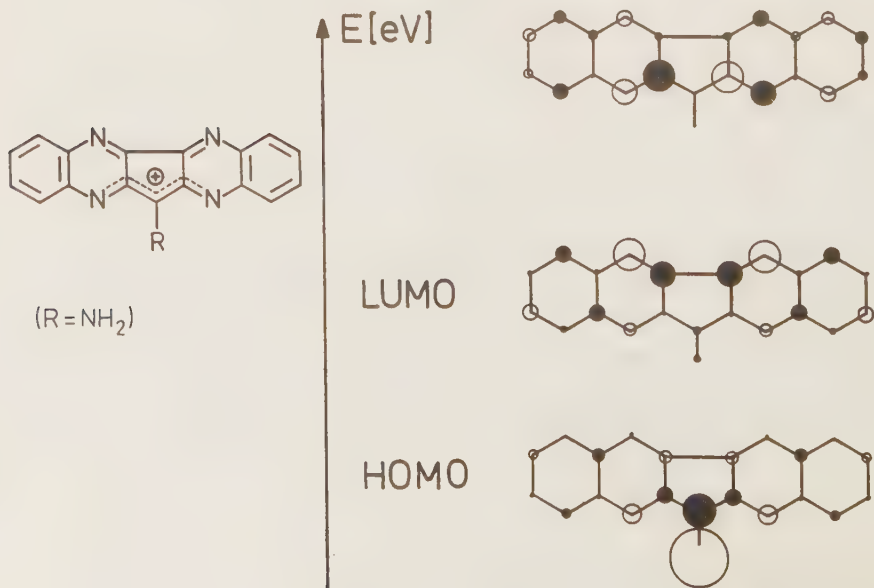


Für einen stark polaren Grundzustand von 213 spricht die ausgeprägte negative Solvatochromie. So liegt das längstwellige Maximum von 213a in Toluol bei 593.5 nm, in Methanol bei 579 nm und in Eisessig sogar bei nur 536 nm. In letzterem Fall hat die Lösung eine blauviolette Farbe. Die nächst kürzerwellige Bande sowie die Schultern oberhalb 700 nm werden durch die Lösungs-

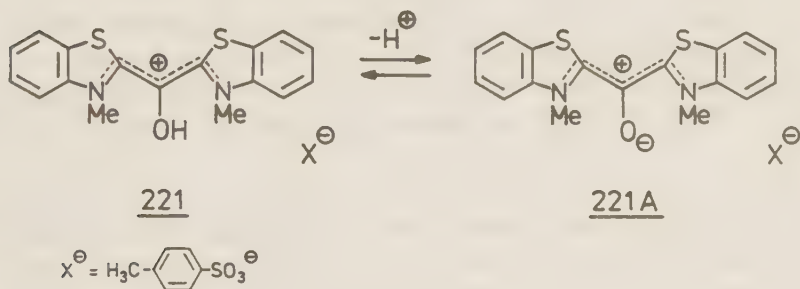
mittelpolarität nur unwesentlich beeinflusst. In konzentrierter Schwefelsäure nimmt 213a eine leuchtend kirschrote Färbung an. Die längstwellige Bande liegt hier entgegen der Erwartung bei 603.5 nm und ist sowohl schärfer als auch intensiver als in anderen Solventien. Oberhalb 700 nm sind keine Schultern zu sehen. Offensichtlich liegt 213a hier in einer protonierten, eventuell auch in einer oxidierten Form vor.

PPP-Rechnungen⁸⁴ zufolge wird bei steigender Donorwirkung des Substituenten R in Position 12 des heterocyclischen Vinamidiniumsystems 220 der HOMO-LUMO-Abstand verringert. Der längstwellige Übergang entspricht dabei einem Ladungstransfer von R auf die Iminogruppen. Der nächstkürzerwellige ist in erster Linie mit einer Elektronendichteverlagerung innerhalb des Vinamidiniums teils verbunden (siehe Abbildung 13). Aus den Rechnungen geht nicht hervor, welcher dieser Übergänge dem längstwelligen Hauptmaximum zuzuordnen ist.

Abbildung 13: Grenzorbitale des donorsubstituierten Vinamidiniumsystems 220



Eine stark bathochrome Farbverschiebung wurde auch bei der Deprotonierung des strukturähnlichen Methinfarbstoffs 221 beobachtet¹⁹². 221 zeigt eine längstwellige Bande bei 490 nm, das blaue zwitterionische Anion 221A, ähnlich wie 213 eine bei 596 nm. Verglichen mit 213 ist 221A wesentlich weniger stabil.



Die Acylierung von 213 hat erwartungsgemäß einen hypsochromen Effekt zur Folge. So erscheint das längswellige Maximum von 214 bei 472 (a) bzw. 473.5 nm (b), das nächst kürzerwellige bei 450 nm. Auch hier tritt oberhalb 500 nm jeweils noch eine schwache, schwer erkennbare Schulter auf.

4.3.3.5. Massenspektren

Auch anhand der Massenspektren (siehe experimenteller Teil) wird die hohe Stabilität insbesondere der methyl- und phenyl-substituierten Derivate 211a und 213a,b,e deutlich. Der Molekül-Ionenpeak ist auch gleichzeitig der Basispeak. Darüberhinaus erscheint noch mit geringerer Intensität der Peak des doppelt geladenen Moleküls. Die Benzyllderivate 211b und 213c sowie das Cyclohexylderivat 213d rufen dagegen nur sehr kleine Molekülpeaks hervor, was durch die leichtere Abspaltbarkeit der Substituenten bedingt ist.

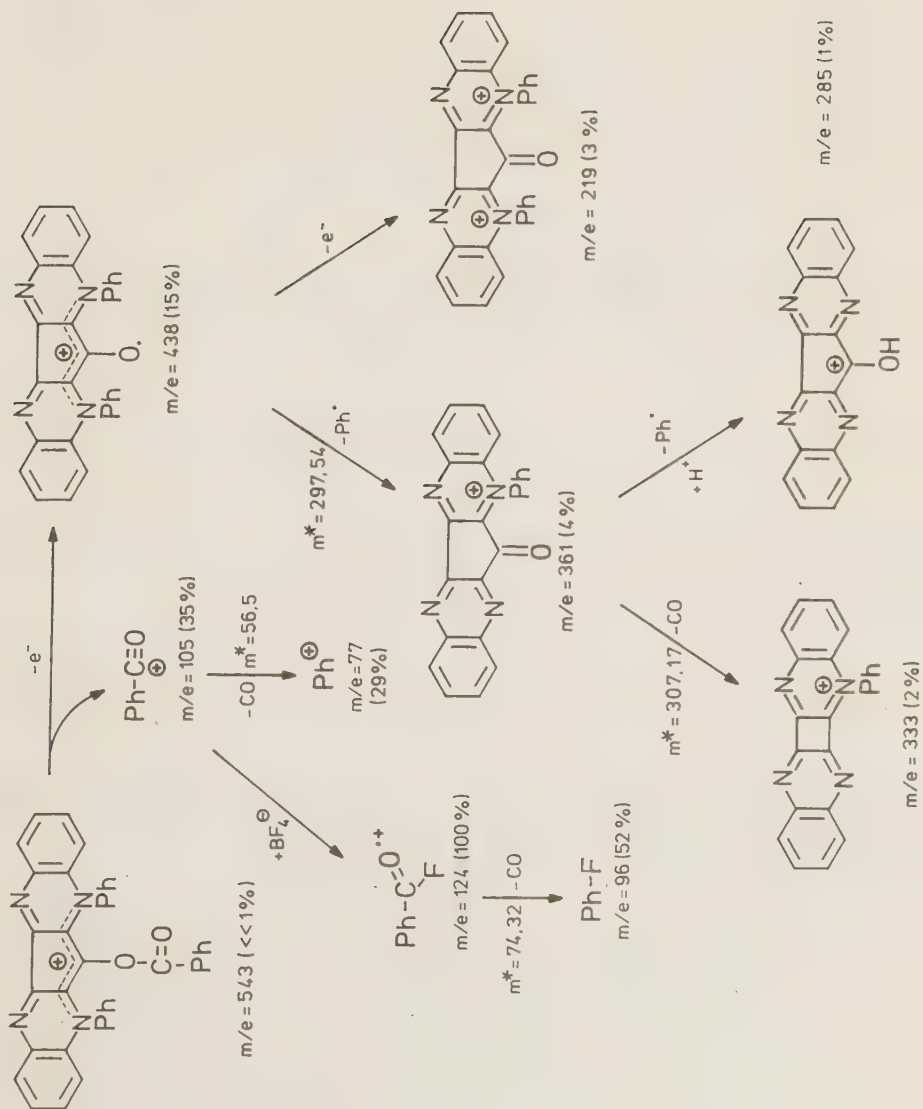
Im Massenspektrum des Salzes 214b (siehe Schema 4) findet sich ein sehr kleiner Peak bei $m/e = 543$, welcher der Masse des Kations entspricht. Durch Abspaltung der Benzoylgruppe entsteht daraus das Radikalkation des Edukts 213b, von dem schließlich sukzessive die Phenylreste sowie Kohlenmonoxid abgespalten werden. Bei diesen Fragmentierungen treten auch metastabile Übergangssignale auf. Der Basispeak ist dem Radikalkation von Benzoylfluorid, einem Reaktionsprodukt des Benzoylrests mit dem Tetrafluoroboratanion zuzuordnen. Der Verlust von Kohlenmonoxid führt schließlich zu dem Radikalkation des Fluorbenzols.

Ähnliche Fragmente werden auch im Spektrum von 214a (siehe experimenteller Teil) beobachtet. In diesem Fall erscheint das Radikalkation von Acetylfluorid, aus dem durch Abspaltung von Fluorwasserstoff das Radikalkation des Ketens mit dem Basispeak $m/e = 42$ hervorgeht. Der Peak des Ausgangskations von 214a tritt hier nicht auf.

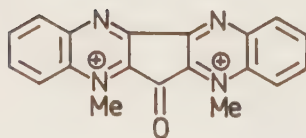
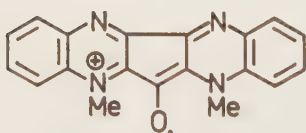
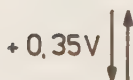
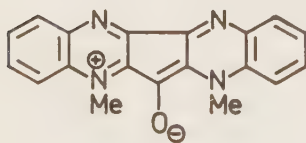
4.3.3.6. Elektrochemische Untersuchungen

Im Gegensatz zu dem aliphatischen Homologen 182a (siehe Kap. 3.1.6.) lassen sich die benzoanellierten Derivate 211 unterhalb +1.2 V nur zu den Radikalkationen oxidieren. Das Potential beträgt bei 211a +0.37 V, bei 211b +0.46 V (gegen Ag/Ag^+). Der Übergang ist auch hier reversibel (siehe Abbildung 14). Bei 211a erscheint darüberhinaus noch eine irreversible Reduktionswelle bei -1.1 V.

Das Cyclovoltammogramm des zwitterionischen Isomeren 213a zeigt wiederum zwei reversible Wellen bei +0.35 V und +0.91 V (vs. Ag/Ag^+) mit Aufspaltung der Spitzenpotentiale von 60 mV (siehe Abbildung 13). Dabei wird 213a zunächst zum Radikalkation und schließlich zum Dikation oxidiert. Die Semichinonbildungskonstante errechnet sich zu $K_{SEM} = 3,1 \cdot 10^9$ und weist dem Radikal-

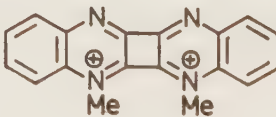
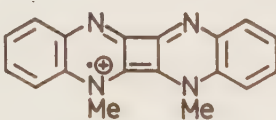
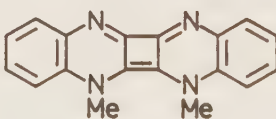


kation somit eine extrem hohe thermodynamische Stabilität zu. Auch das Radikalkation des strukturähnlichen Quadratsäurebisamidins 222 weist eine sehr hohe Bildungskonstante auf^{54a}. Hinsichtlich ihrer Stabilität sind diese Radikalkationen mit dem bekannten Wurster'schen Kation 223¹⁹³ vergleichbar. Auch bei 213a tritt noch eine irreversible Reduktion bei -1.32 V auf, bei der es sich wahrscheinlich um einen Zweielektronenübergang handelt.



213a

$$K_{\text{SEM}} = 3,1 \cdot 10^9$$



222

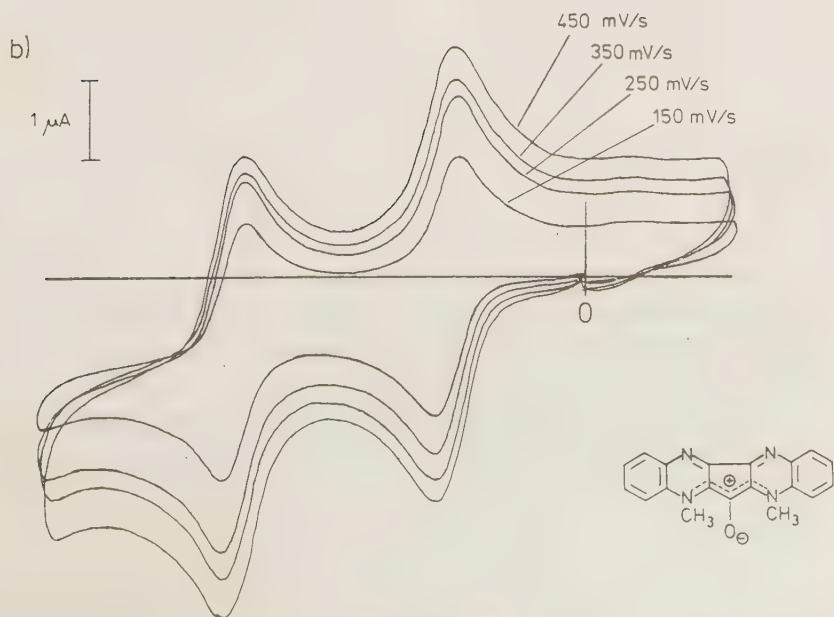
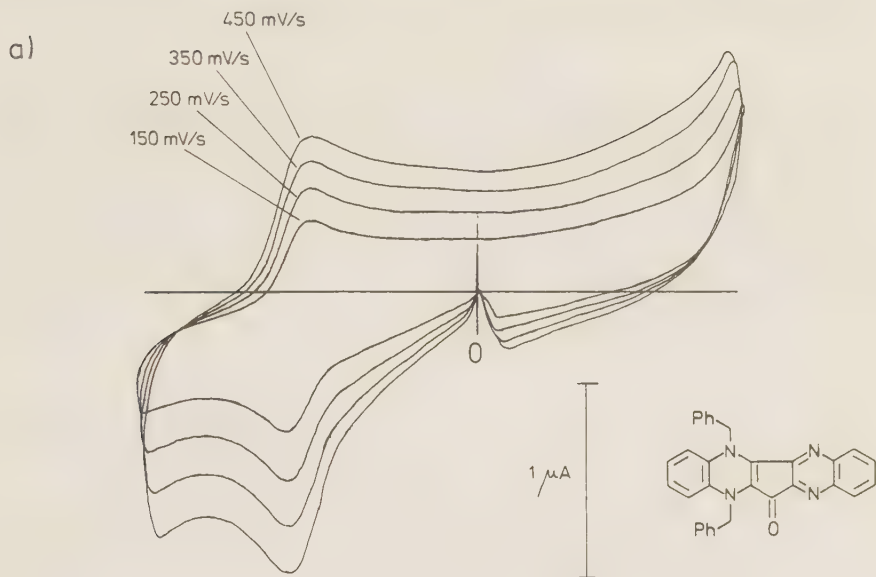
$$K_{\text{SEM}} = 1,6 \cdot 10^{11}$$



223

$$K_{\text{SEM}} = 1,0 \cdot 10^{10}$$

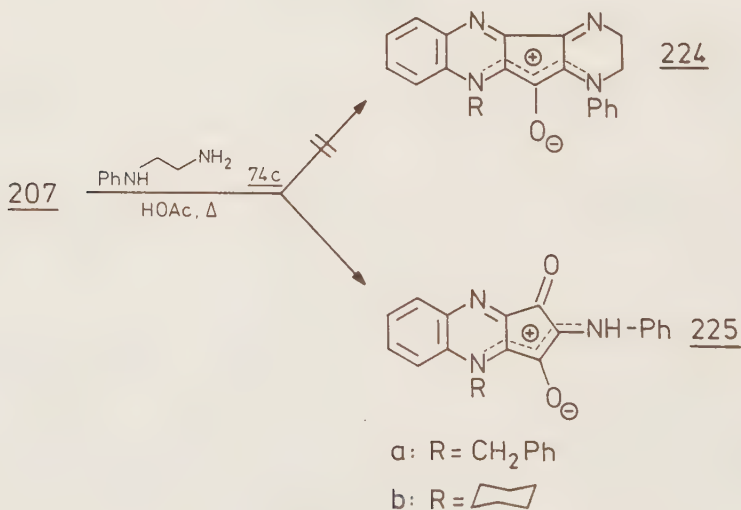
Abbildung 14: Cyclovoltammogramme a) von 211b und b) von 213a



4.4. Weitere neuartige zwitterionische Derivate von 207

4.4.1. Umsetzung mit Ethylendiaminen und Anilinen

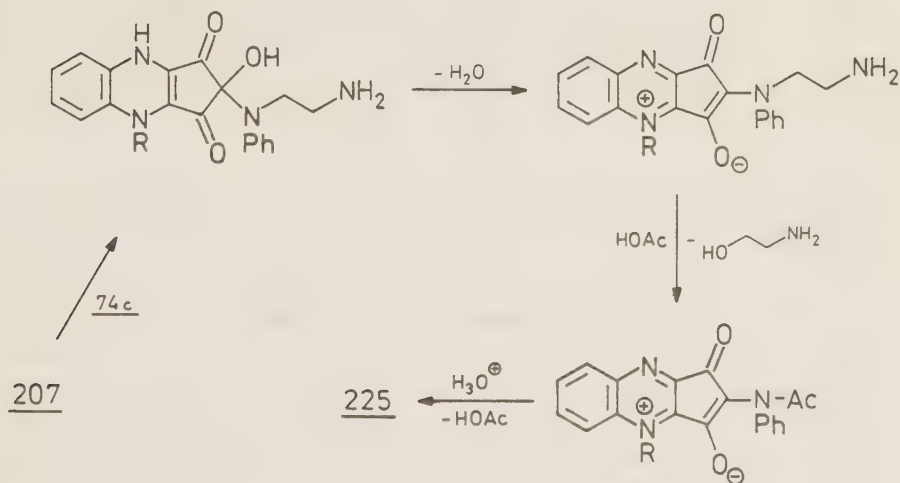
Einen eigenartigen Verlauf nimmt die Reaktion von 207c,d mit N-Phenyl-o-phenylendiamin (74c) in Eisessig. Statt der erwarteten cyclischen Verbindung 224 erhält man in mittleren bis hohen Ausbeuten die tiefviolettten Derivate 225a,b. Der Verbleib des abgespaltenen Rests wurde nicht weiter untersucht. Andere N-monosubstituierte Ethylendiamine (z.B. 74e) gehen diese Reaktion nicht ein.



Es ist nicht klar, ob 74c zuvor oder erst im Laufe der Reaktion mit 207 gespalten wird. Möglicherweise findet - ähnlich wie mit 206 - zunächst ein Angriff des Ethylendiamins an der zentralen Carbonylgruppe von 207 statt (siehe Schema 5). Statt zu einem Ringschluß kommt es in diesem Fall nun anscheinend zu einer Abspaltung von Ethanolamin unter Acetylierung des Stickstoff-

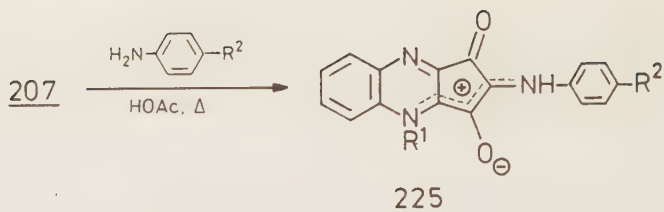
atoms. Ähnliche Entalkylierungen tertiärer aromatischer Amine durch Carbonsäuren wurden von v. Braun und Weißbach beschrieben¹⁹⁴. Weitere Eliminierung von Essigsäure führt schließlich zu dem Produkt 225.

Schema 5: Möglicher Mechanismus für die Bildung von 225



Entsprechende Produkte 225 erhält man auch direkt aus 207 und Anilinen.

Die Verbindungen 225 bilden meistens grüne Nadeln; ihre Lösungen sind tiefviolett, bei stark elektronenziehenden Substituenten R^2 blau. Mit Mineralsäuren erfolgt Protonierung zu intensiv roten Produkten, welche bei Zugabe von Basen zu 207 hydrolysiert werden.



225	c	d	e	f	g	h
R ¹	Ph	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph
R ²	H	CH ₃	OH	Cl	NO ₂	CO ₂ Et

Die spektroskopischen Daten von 225 sind in Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 30: Spektroskopische Daten von 225

Verb.	¹ H-NMR δ [ppm]	IR (KBr) ν̄ [cm ⁻¹]	UV/Vis λ _{max} [nm] (lg ε)
a	6.09 bs 2H -CH ₂ -	3230 w	267 (4.42)
	7.25 s 5H Ph-H	3060 w	284 (sh; 4.28)
	6.85-7.95	3035 w	321 (3.99)
	m 9H Ar-H	1678 s	498 (4.43)
	(CDCl ₃)	1614 s	595 (4.24)
		1594 s	(CH ₂ Cl ₂)
		1554 s	
		1525 s	
		1449 s	
		1423 s	
		1312 m	

Fortsetzung von Tabelle 30:

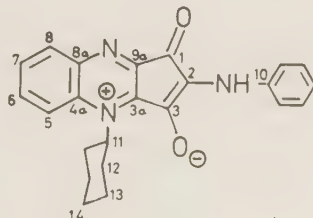
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ $\delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
b	1.03-2.75	3257 w	268 (4.40)
	m 10H $-\text{CH}_2-$	2930 w	282 (sh; 4.27)
	6.13 mc 1H N-CH	2855 w	315 (sh; 3.98)
	6.89-7.91	1676 s	407 (4.41)
	m 9H Ar-H	1614 s	603 (4.24)
	(CDCl_3)	1597 s	(CH_2Cl_2)
		1582 s	
		1552 s	
		1524 s	
		1498 s	
		1450 s	
		1411 s	
c		1679 m	265 (4.42)
		1614 s	281 (sh; 4.28)
		1593 s	317 (3.96)
		1554 s	496 (4.42)
		1523 s	605 (4.20)
		1497 s	(CH_2Cl_2)
		1419 s	
d	2.27 s 3H $-\text{CH}_3$	3225 m	266 (4.43)
	6.10 bs 2H $-\text{CH}_2$	3030 m	284 (sh; 4.28)
	6.89-7.69	1680 s	320 (3.96)
	m 9H Ar-H	1592 s	498 (4.45)
	(CDCl_3)	1552 s	597 (4.23)
		1525 s	(CH_2Cl_2)
		1424 s	
		1311 m	
		1224 m	

Fortsetzung von Tabelle 30:

Verb.	$^1\text{H-NMR } \delta [\text{ppm}]$	IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	UV/Vis $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ (lg ϵ)
e	6.07 bs 2H $-\text{CH}_2-$ 6.62 d 2H I=9 Hz Ar-H 7.11 d 2H I=9 Hz Ar-H 6.98-7.58 m 9H Ar-H 9.28 s 1H OH 9.73 s 1H NH (DMSO- $[\text{D}_6]$)	3285 m 1679 m 1592 s 1557 s 1527 s 1512 s 1435 s 1272 m 1218 m	263 (4.41) 281 (sh; 4.24) 313 (sh; 3.97) 491 (4.43) 584 (4.17) (CH_3CN)
f	6.17 bs 2H $-\text{CH}_2-$ 7.05-7.69 m 8H Ar-H 7.23 s 5H Ph-H 9.77 bs 1H NH (DMSO- $[\text{D}_6]$)	1680 m 1614 s 1594 s 1583 s 1550 s 1527 s 1423 s	266 (4.42) 284 (sh; 4.28) 312 (sh; 4.07) 501 (4.43) 600 (4.28) (CH_2Cl_2)
g	6.33 bs 2H $-\text{CH}_2-$ 7.16-7.78 m 9H Ar-H 7.26 d 2H I=9.5 Hz Ar-H 8.03 d 2H I=9.5 Hz Ar-H 10.00 bs 1H NH (DMSO- $[\text{D}_6]$)	1678 m 1615 s 1594 s 1554 s 1529 s 1502 s 1416 s 1327 s 1309 s	261 (4.35) 312 (sh; 4.03) 481 (sh; 4.11) 507 (4.23) 601 (4.38) (CH_3CN)

Fortsetzung von Tabelle 30:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
h	1.35 t 3H I=7 Hz -CH ₃	1703 m 1680 m	265 (4.40) 318 (4.18)
	4.30 q 2H I=7 Hz O-CH ₂ -	1599 s 1549 s	486 (sh; 4.30) 504 (4.35)
	6.13 bs 2H N-CH ₂ -	1527 s	607 (4.31)
	6.80 mc 2H Ar-H	1419 s	(CH ₂ Cl ₂)
	7.24 s 5H Ph-H	1277 s	
	7.41 d 2H I=8.5 Hz		
	7.67 mc 2H Ar-H		
	7.89 d 2H I=8.5 Hz Ar-H		
	(CDCl ₃)		
Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm] (CDCl ₃)		
b	24.96 t C-12, C-13,	151.63 s	C-9a ^{a)}
	25.93 t C-14	157.81 s	C-3a ^{a)}
	30.38 t	164.68 s	C-3
	60.43 d C-11	173.95 s	C-1
	118.76 d		
	120.70 d		
	124.49 d Ar-C ^{b)}		
	127.76 d		
	128.88 d		
	130.55 d		
	131.30 s C-2		
	137.57 s C-10		
	144.51 s C-4a, C-8a		
	144.81 s "		



4.4.2. Spektrendiskussion

4.4.2.1. IR-Spektren

Wie bei den zwitterionischen Derivaten 213 tritt auch in den Spektren von 225 eine sehr breite, starke Bande zwischen 1410 und 1435 cm^{-1} auf, die einer C-O-Bindung mit partiellem Doppelbindungsanteil zugeordnet werden kann. Die mittelstarke Bande bei 1678 bis 1680 cm^{-1} entspricht einer mit einem Donor konjugierten Carbonylfunktion.

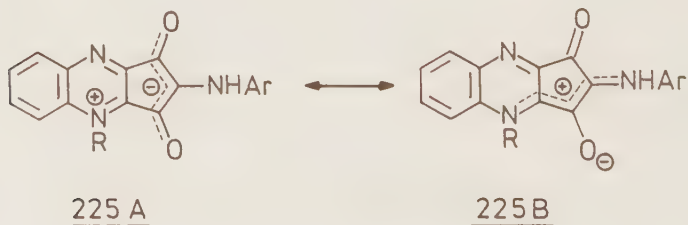
4.4.2.2. ^1H -NMR-Spektren

Die Signale der Substituenten am Chinoxalinstickstoff erscheinen, wie auch bei 213 beobachtet, weit im Tieffeld. So geben die benzyllischen Methylenprotonen von 225a,d-h jeweils zu einem Signal zwischen 6.07 und 6.33 ppm Anlaß. Die Tieffeldverschiebung ist dabei umso signifikanter, je stärker die Acceptorwirkung des para-Substituenten R^2 ist, da dadurch die Donorwirkung des Anilinstickstoffs im Vinamidiniumsystem beeinträchtigt ist und die positive Ladung mehr am Chinoxalinstickstoff lokalisiert ist.

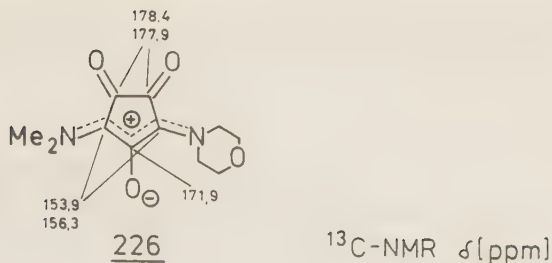
In $\text{DMSO}-[\text{D}_6]$ aufgenommene Spektren (225e,f,g) zeigen oberhalb von 9.70 ppm jeweils noch ein Singulett, das dem Proton am positivierten Stickstoffatom des Anilinteils zuzuordnen ist. Auch hier beobachtet man bei stark elektronenziehendem R^2 eine Tieffeldverschiebung. So tritt beispielsweise das Signal von 225e bei 9.73 ppm, das von 225g bei 10.00 ppm auf.

4.4.2.3. ^{13}C -NMR-Spektren

In den ^{13}C -NMR-Spektren von 225b,h erscheint je ein Signal bei 173.95 ppm (a) bzw. 174.89 ppm (h), das von dem Carbonylkohlenstoffatom 1 herrührt. Das Enolat-C-Atom 3 gibt zu einem Signal bei 164.68 ppm (b) bzw. 163.89 ppm (h) Anlaß. Der relativ geringe Unterschied der chemischen Verschiebungen von C-1 und C-3 (etwa 10 ppm) läßt auf eine beinahe gleichmäßige Verteilung der negativen Ladung auf die beiden Sauerstoffatome schließen. Bedeutend weiter im Hochfeld, bei etwa 131 ppm, erscheint das Signal von C-2. Solche alternierenden Signallagen sind für Oxonole charakteristisch^{80e}. Eine wesentlich größere Verschiebungsdifferenz beobachtet man bei den Signalen der Vinamidinium-C-Atome 2 und 3a. C-3a erzeugt ein Signal bei 157.81 ppm (b) bzw. 156.50 ppm (h). Die positive Ladung des Vinamidiniumteils ist somit hauptsächlich auf dem benachbarten N-Atom 4 lokalisiert. Gemäß diesen Ausführungen kommt man zu dem Schluß, daß bei 225 die Oxonol-Grenzstruktur A gegenüber der Vinamidiniumstruktur B dominiert.



Eine erwartungsgemäß gleichmäßigere Ladungsverteilung insbesondere im Vinamidiniumteil weist die symmetrischere Verbindung 226⁵⁰ auf. Die Verschiebungsdifferenz der Signale von C-2 und C-5 beträgt nur etwa 2 ppm. Um nur ca. 6 ppm unterscheiden sich die Verschiebungen der Oxonolkohlenstoffatome C-1 und C-3 bzw. C-4.

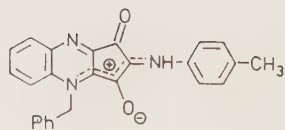
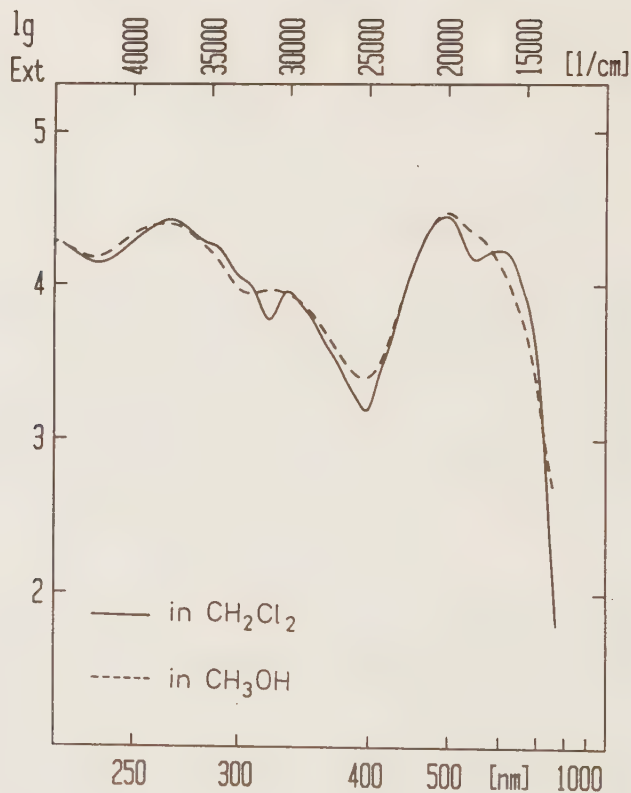


4.4.2.4. Elektronenspektren

Die violette Farbe der Verbindungen 225 ist hauptsächlich auf zwei starke Banden im Bereich des sichtbaren Lichts zurückzuführen. Die längstwellige, meist sehr breite Bande erscheint bei 595 bis 607 nm, die nächst kürzerwellige, in der Regel intensivere zwischen 490 und 510 nm. Auxochrome Gruppen⁷⁷ im Phenylring des Anilins (z.B. bei 225g,h) haben einen hyperchromen Effekt auf das längstwellige Maximum.

Wie bei 213 (siehe Kap. 4.3.3.4.) ist auch hier eine negative Solvatochromie zu beobachten, die auf einen stark polaren Grundzustand schließen läßt. Die längstwellige Bande von 225d erscheint in Methylenchlorid bei 597 nm, in Methanol bei 555 nm als Schulter (siehe Abbildung 15). Die Protonierung des Moleküls in konzentrierter Schwefelsäure hat ein völliges Verschwinden dieser Bande zur Folge. Das nächst kürzerwellige Maximum bei etwa 500 nm wird durch die Solvenspolarität kaum beeinflusst.

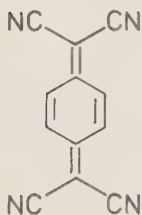
Abbildung 15: Elektronenspektrum von 225d a) in Methylenchlorid, b) in Methanol



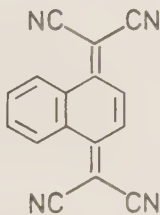
5. Synthese elektronenarmer Systeme ausgehend von 45

5.1. Allgemeines

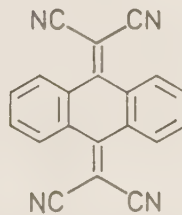
Auf der Suche nach neuen elektrisch leitfähigen Charge-Transfer-Komplexen¹⁹⁵ wurde bisher eine Vielzahl von Donoren und Acceptoren synthetisiert. Der Prototyp eines effizienten Acceptors ist Tetracyanochinodimethan (TCNQ, 227)¹⁹⁶, das am häufigsten zur Gewinnung von CT-Komplexen herangezogen wird. Auch mehrere Varianten von TCNQ, wie z.B. 228-232^{197,198}, sind hergestellt und hinsichtlich ihrer elektrischer Eigenschaften untersucht worden. 228 und 229 sind im Gegensatz zu TCNQ direkt aus den entsprechenden Chinonen und Malononitril zugänglich.



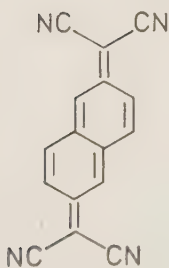
227



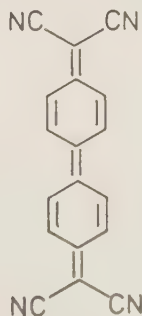
228



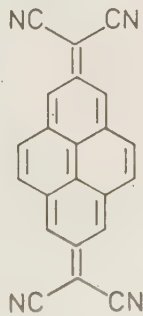
229



230

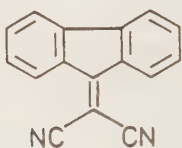


231

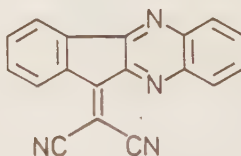


232

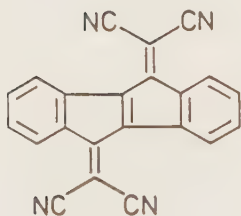
Gute Acceptoreigenschaften zeigt auch das schon lange bekannte Fluorenderivat 233¹⁹⁹. Es kann ebenfalls leicht aus dem Keton hergestellt werden. In jüngerer Zeit wurden die strukturähnlichen Verbindungen 234²⁰⁰, 235²⁰¹ und 236²⁰² beschrieben.



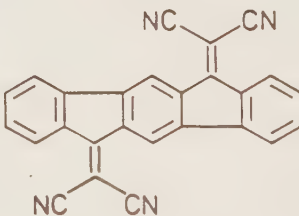
233



234



235



236

Zur Ausbildung elektrisch leitender CT-Komplexe sind nur Donoren mit weitgehend planarem Molekülbau befähigt. Als sterisch günstiger als eine Dicyanomethylengruppierung hat sich auch die weniger voluminöse, ebenso stark elektronenziehende Cyanimino-gruppe bewährt^{195g,203}.

5.2. Umsetzung von 45 mit methylenaktiven Verbindungen

Die Reaktion von 45 mit Malononitril in Gegenwart von Titan-tetrachlorid und Pyridin in Chloroform (Methode A)^{197,204} führt in guter Ausbeute zu dem Dicyanomethylderivat 237. Genauso lassen sich mit Cyanessigsäureethylester und Malonsäurediethylester

die Produkte 238 und 239 gewinnen. 2,6-Di-tert-butyl-phenol ergibt das Chinonmethid 240. 237, 238 und 239 sind in Lösung wie in Festsubstanz gelb bis gelbbraun, 240 ist orange. Ihre Farben unterscheiden sich somit kaum von der des Edukts 45. Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 31 zusammengefaßt. Von 237 konnte aufgrund schlechter Löslichkeit kein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

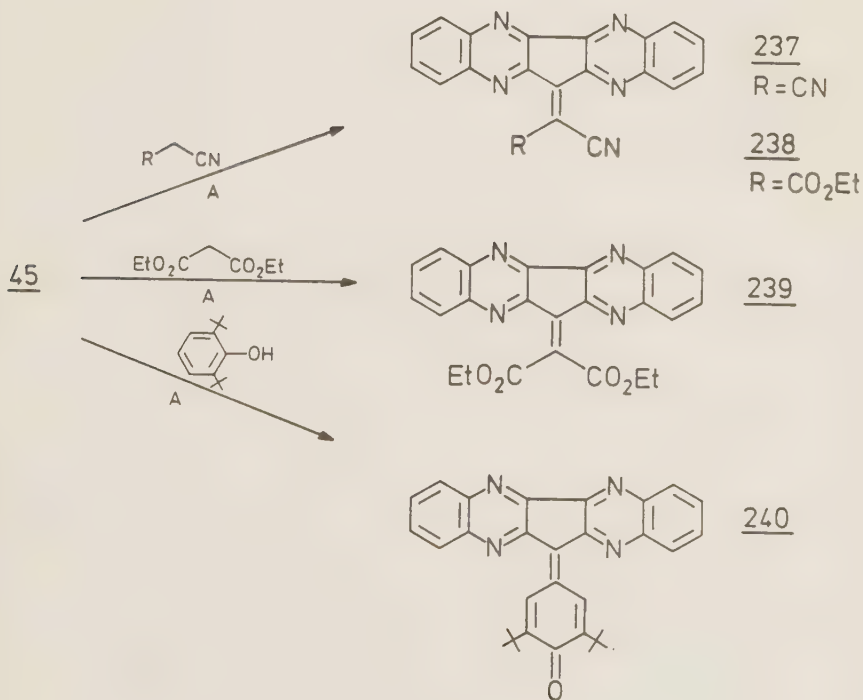
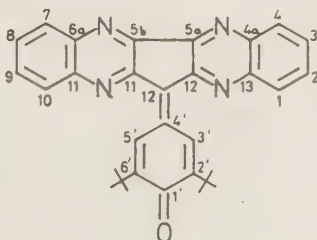


Tabelle 31: Spektroskopische Daten von 237-240

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
237		3067 w 2235 w 1543 m 1499 s 1360 s 1065 s 780 s 752 s	218 (sh; 4.72) 266 (sh; 4.55) 273 (4.58) 282 (sh; 4.56) 317 (4.79) 389 (sh; 4.08) 440 (sh; 3.83) (CH_3CN)
238	1.52 t 3H I=7 Hz -CH ₃ 4.65 q 2H I=7 Hz -CH ₂ - 7.75-8.48 m 8H Ar-H	2214 w 1734 s 1499 s 1362 s 1293 s 1267 s 1198 s 1056 s 773 s 752 s	279 (4.49) 309 (4.73) 354 (sh; 4.17) 397 (4.03) 416 (4.04) (CH_2Cl_2)
239	1.50 t 6H I=7 Hz -CH ₃ 4.63 q 4H I=7 Hz -CH ₂ - 7.65-8.45 m 8H Ar-H	1730 s 1716 s 1499 s 1366 s 1295 s 1244 s 1047 s 769 s 754 s	274.5 (4.71) 299 (4.63) 395 (4.23) 413 (4.27) (CH_2Cl_2)

Fortsetzung von Tabelle 31:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
240	1.50 s 18H $-\text{CH}_3$ 7.76 s 2H Chin-H 7.65-8.35 m 8H Ar-H	2958 s 1624 s 1611 s 1494 m 1366 m 1192 m 1156 s 1122 m 1068 s 765 s 749 s	253 (4.08) 290 (sh; 4.50) 300 (4.60) 332 (sh; 4.54) 345 (4.60) 387 (4.32) 406 (4.34) 434 (4.41) 463.5 (4.55) (CH_2Cl_2)
Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)		
240	29.96 q $\underline{\text{CH}}_3$ 36.53 s $\underline{\text{CCH}}_3$ 129.24 s C-4' 129.76 d C-3', C-5' 130.27 d C-1, C-4 130.45 d C-7, C-10 ^{b)} 131.12 d C-2, C-3 131.18 d C-8, C-9 ^{b)} 140.03 s C-5a, C-5b ^{a)} 142.09 s C-4a, C-6a	142.84 s C-10a, C-13a ^{b)} 149.93 s C-12 ^{a)} 152.47 s C-11a, C-12a ^{a)} 154.72 s C-2', C-6', ^{a)} 187.25 s C-1'	 a) Zuordnung nicht gesichert b) genauere Zuordnung nicht möglich

5.3. Wittig-Reaktionen

Mit Triphenylphosphoniumsalzen bzw. -phosphinylden lassen sich einfach und in exzellenten Ausbeuten weitere elektronenarme Derivate von **45** erhalten. Mit Carbethoxymethyl- und Benzyl-triphenylphosphoniumbromid setzt sich **45** in Gegenwart von Triethylamin zu **241** und **242** um (spektroskopische Daten siehe Tabelle 32). Beide Produkte bilden gelbe Kristalle; die Lösung von **241** ist grünbraun, die von **242** gelb.

Mit 9-Fluorenyliden-triphenylphosphoran entsteht die rotbraune polycyclische Verbindung **243** (spektroskopische Daten siehe Tabelle 32).

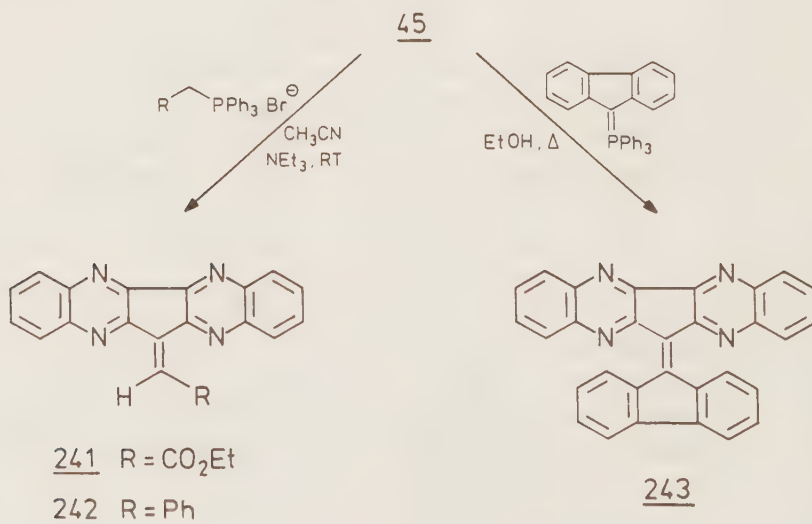


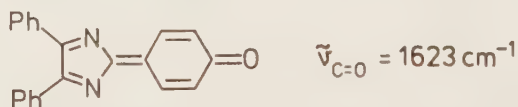
Tabelle 32: Spektroskopische Daten von 241, 242 und 243

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ) (CH_2Cl_2)
241	1.53 t 3H I=7 Hz -CH ₃ 4.58 q 2H I=7 Hz -CH ₂ - 7.59 s 1H =CH- 7.64-8.47 m 8H Ar-H	1718 s 1499 s 1384 m 1365 s 1311 s 1255 s 1101 s 1065 s 1032 s	265 (sh; 4.61) 273 (4.73) 296.5 (4.55) 390 (4.24) 410 (4.34)
242	8.45 s 1H =CH-Ph 7.33-8.84 m 13H Ar-H	3061 m 1627 s 1614 s 1558 s 1497 s 1358 m 1189 s 1060 s	279 (sh; 4.70) 287 (4.77) 321 (4.49) 350 (sh; 4.42) 373 (4.40) 396,5 (4.38) 417 (sh; 4.23) 435 (sh; 3.95)
243	7.00-8.50 m Ar-H	3059 m 1583 s 1527 s 1494 s 1470 s 1446 s 1363 s 1292 m 1191 s 1123 s 1074 s	236 (sh; 4.59) 242.5 (4.62) 269.5 (4.59) 277 (4.57) 304 (4.68) 334 (sh; 4.43) 396 (4.32) 490 (4.17)

5.4. Spektrendiskussion

5.4.1. IR-Spektren

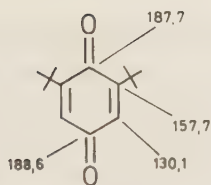
Die hohe Symmetrie insbesondere von 237 zeigt sich an der geringen Zahl starker IR-Banden. Die Nitrilgruppen von 237 und 238 rufen jeweils nur eine äußerst schwache, kaum erkennbare Bande bei 2235 cm^{-1} bzw. 2214 cm^{-1} hervor. Derart geringe Bandenintensitäten sind vor allem bei acceptorsubstituierten Nitrilen beobachtet worden²⁰⁵. Die Bande der C=O-Valenzschwingung von 240 erscheint bei 1624 cm^{-1} und damit im selben Frequenzbereich wie die von anderen Chinonmethiden, z.B. 244²⁰⁶.



244

5.4.2. ¹³C-NMR-Spektrum von 240

Die Signallagen der chinoiden Kohlenstoffatome sind mit denen des 2,6-Di-tert-butyl-benzochinons vergleichbar^{80b}. Das Carbo-nyl-C-Atom (C-1') gibt zu einem Signal bei 187.25 ppm Anlaß, die Ringkohlenstoffatome C-2' und C-6' zu einem bei 154.72 ppm. C-3' und C-5' erzeugen ein Dublett bei 129.76 ppm. Die sich um etwa 20 ppm unterscheidenden chemischen Verschiebungen von C-12 und C-4' lassen auf eine Polarisierung der Doppelbindung aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der chinoiden Carbo-nylgruppe schließen. So tritt das Signal von C-12 bei 149.93 ppm, das von C-1' bei 129.24 ppm auf.



$^{13}\text{C-NMR } \delta [\text{ppm}]$

5.4.3. Elektronenspektren

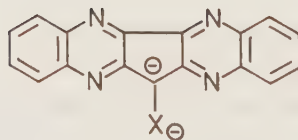
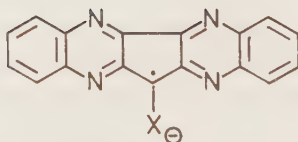
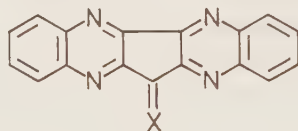
Wie schon erwähnt haben die meisten Derivate wie auch das Edukt 45 eine gelbe bis bräunliche Farbe. Im Bereich des sichtbaren Lichts treten generell zwei Banden auf. Die längerwellige erscheint dabei zwischen 410 und 420 nm (238, 239, 241) bzw. als Schulter bei ca. 440 nm (237, 242). Die nächst kürzerwellige liegt in allen Fällen bei etwa 390 bis 400 nm. Die orangefarbenen bis roten Verbindungen 240 und 243 absorbieren entsprechend längerwellig. Das längstwellige Maximum von 240 erscheint bei 463.5 nm, das von 243 sogar bei 490 nm. Die merklich bathochrome Verschiebung im Vergleich zu den restlichen Derivaten ist zum einen auf das ausgedehntere π -System, zum anderen auf die sich aus sterischen Gründen zwangsläufig ergebende Verdrillung der exocyclischen Doppelbindung zurückzuführen.

5.4.4. Elektrochemische Untersuchungen

Die Cyclovoltammogramme der Produkte 237-239 sowie des Edukts 45 (siehe Abbildung 16) zeigen jeweils zwei reversible Wellen, welche Einelektronenübergängen zum Radikalanion und zum Dianion entsprechen.

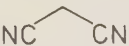
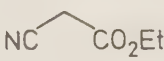
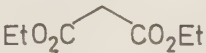
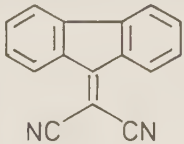
Insbesondere die erste Reduktion erfolgt umso leichter, je stärker die Acceptorwirkung der semicyclischen Gruppierung (X)

ist. Auch die thermodynamische Stabilität der Radikalanionen nimmt in der Reihenfolge 239, 238, 237, 45 zu, was anhand der Semichinonbildungskonstante deutlich wird. Eine mit 237 vergleichbare hohe Bildungskonstante weist auch das Radikalanion von 233 auf²⁰⁷. Im Gegensatz zu 237 zeigt 233 jedoch wesentlich negativere Potentiale. Die Redoxpotentiale und Semichinonbildungskonstanten sind in Tabelle 33 zusammengefaßt.



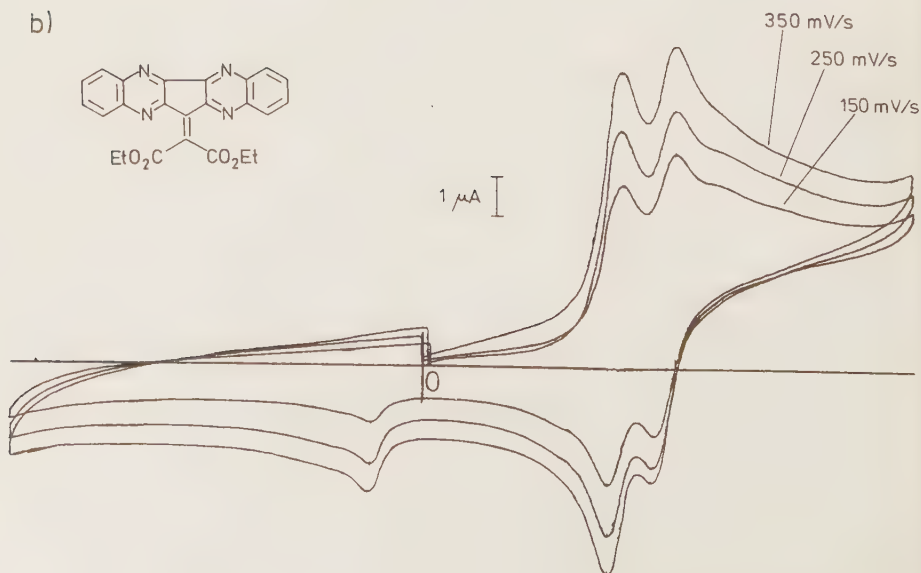
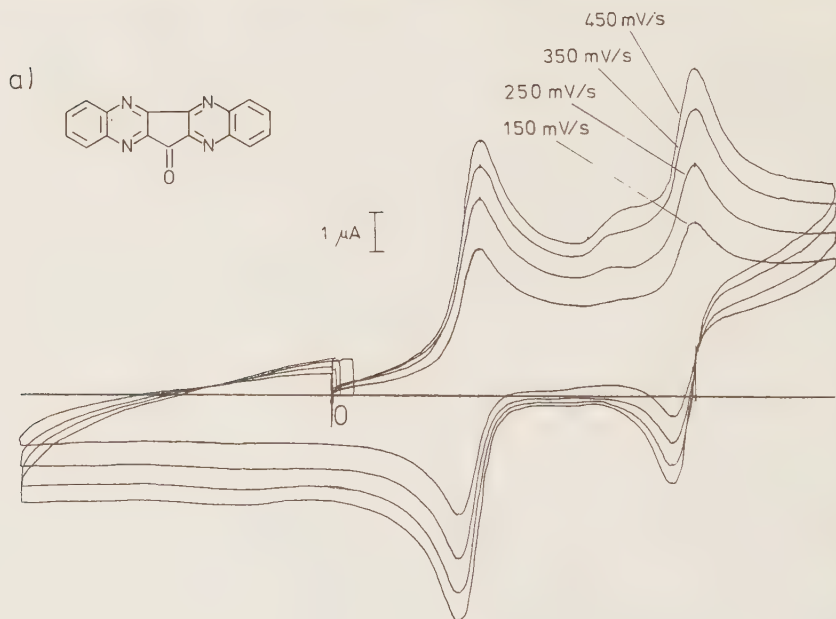
Das Cyclovoltammogramm des Chinonmethids 240 zeigt nur eine einzige irreversible Welle bei -0,92 V. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um einen Zweielektronenübergang.

Tabelle 33: Redoxpotentiale und Semichinonbildungskonstanten von 45 und 237-239 (in CH_3CN)

Verb.	X	E_1^{Red} [V]	E_2^{Red} [V]	K_{SEM}
45	O	-0.44	-1.13	$5.0 \cdot 10^{11}$
237		-0.14	-0.63	$2.0 \cdot 10^8$
238		-0.38	-0.68	$1.2 \cdot 10^5$
239		-0.63	-0.78	$3.5 \cdot 10^2$
233*		-0.69	-1.30	$2.2 \cdot 10^{10}$

* in CH_2Cl_2

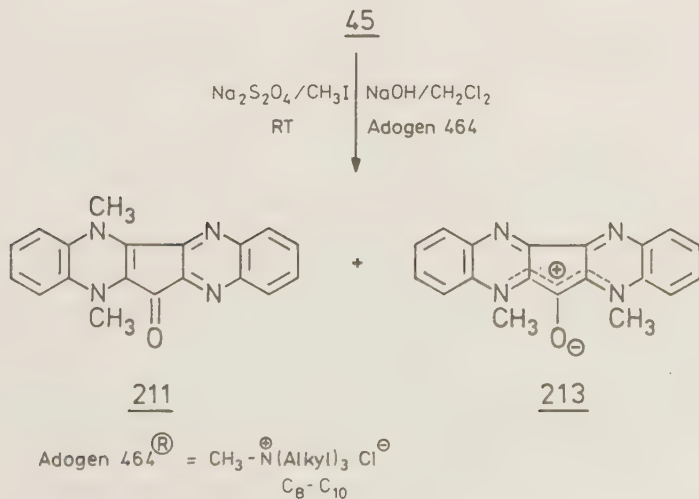
Abbildung 16: Cyclovoltammogramme a) von 45 und b) von 239



5.5. Reduktion mit Natriumdithionit

Versetzt man 45 in Dimethylformamid/Wasser in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat mit Natriumdithionit, so bildet sich spontan eine blutrote Lösung, aus der sich mit Wasser ein rotbrauner Niederschlag ausfällen läßt. Das Produkt ist extrem oxidationsempfindlich; seine Konstitution konnte daher nicht geklärt werden.

Wie schon erwähnt lassen sich reduzierte Formen von 45 durch N-Alkylierung stabilisieren (siehe Kap. 4.3.). Für die Reduktion unter gleichzeitiger Methylierung mit Methyljodid bietet sich eine Zweiphasenreaktion in Methylenchlorid/wäßrige Natronlauge in Gegenwart des Phasentransferkatalysators Adogen 464²⁰⁸ an. Chinone sind auf diesem Weg erfolgreich in Hydrochinondimethylether übergeführt worden²⁰⁹. Aus 45 entstehen dabei - etwa im Verhältnis 2:1 - die in Kap. 4.3.1. beschriebenen Produkte 211 und 213. Auch hier wurde das fehlende Isomere 212 nicht nachgewiesen.



Die entsprechende Reaktion von 237 ergibt dagegen in nur spärlicher Ausbeute das Alkylierungsprodukt 245 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 34). Die negativen Ladungen des primär entstehenden Dianions sind offenbar weitgehend auf der Dicyanmethylengruppe lokalisiert. 245 bildet im festen Zustand graue Fasern; seine Lösung ist blaßrot.

Mit 238 läuft diese Reaktion nicht ab. Es wurde allein das Hydrolyseprodukt 45 erhalten.

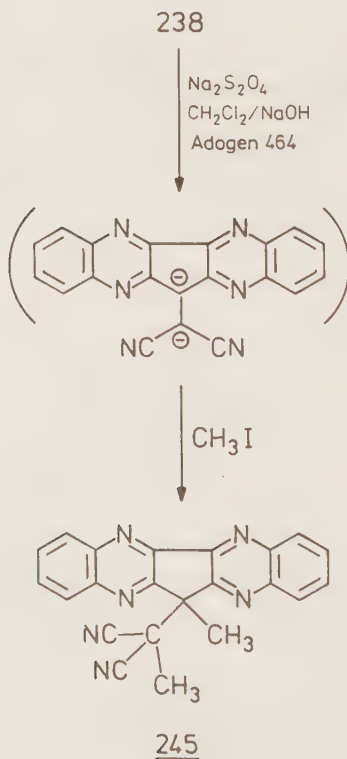


Tabelle 34: Spektroskopische Daten von 245

$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ) (CH_2Cl_2)
2.10 s 3H $-\text{CH}_3$	2245 w	267.5 (4.61)
2.13 s 3H $-\text{CH}_3$	1577 s	300 (3.90)
8.75-8.03	1560 s	313 (3.92)
m 4H Ar-H	1497 s	343 (sh; 4.23)
8.15-8.53	1359 s	359 (4.41)
m 4H Ar-H	1099 s	368 (4.45)
	760 s	388.5 (4.51)
		550 (2.59)

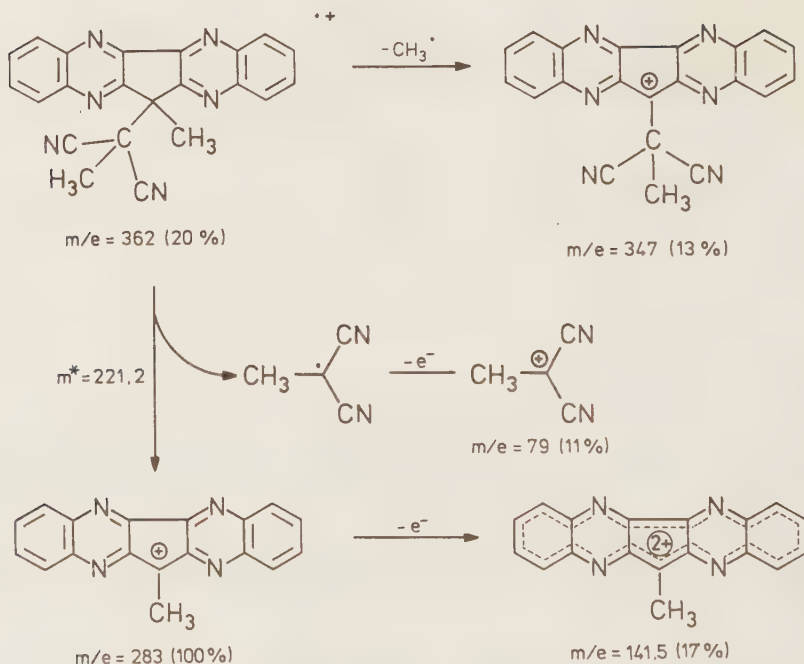
Die Strukturaufklärung von 245 stützt sich in erster Linie auf die $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektroskopischen Daten. Die Methylprotonen geben zu $^1\text{H-NMR}$ -Signalen bei 2.10 und 2.13 ppm Anlaß, also wesentlich weiter im Hochfeld als die von 211 und 213. Die Methylgruppen sind demzufolge an weniger entschirmende Kohlenstoffatome gebunden.

Wie auch bei 237 beobachtet erzeugen die Nitrilgruppen nur eine extrem schwache IR-Bande bei 2245 cm^{-1} .

Im Massenspektrum erscheint der Molekül-Ionenpeak bei $m/e = 362$. Die Fragmentierung erfolgt nun durch Abspaltung eines Methyl- oder des Dicyanoethylradikals, woraus das stabilste Fragment mit Basispeak $m/e = 283$ hervorgeht (siehe Schema 6).

Das Elektronenspektrum zeigt mehrere intensive Maxima zwischen 350 und 390 nm. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um nur eine Bande mit Schwingungsfeinstruktur. Oberhalb 500 nm fällt noch eine sehr breite Bande von geringer Intensität auf. Es ist nicht geklärt, ob diese Bande auf verbotenen Übergänge oder eventuelle Verunreinigungen zurückzuführen ist.

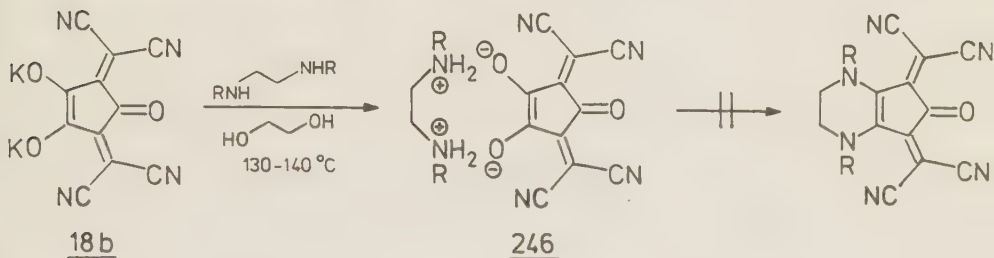
Schema 6: Fragmentierungsmuster von 245 (MS)



6. Synthese und Reaktivität von Amiden der 1,3-Bis(dicyanomethylen)-Krokonsäure

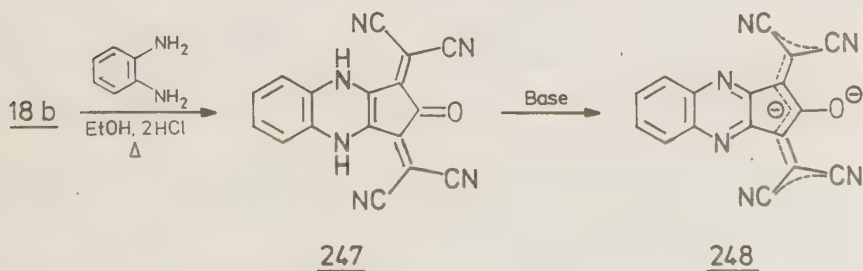
Wie in Kap. 2 beschrieben, sind schon einige Amide der Dicyanomethylenkrokonsäure (Krokonatorange-Säure) bekannt. Sie lassen sich auf einfache Weise aus Krokonsäureamiden und Malononitril gewinnen. Amide der 1,3-Bis(dicyanomethylen)-krokonsäure (Krokonatviolett-Säure) sind dagegen auf diesem Weg nicht zugänglich. Ihre Synthese sollte durch Kondensation von Krokonatviolett (18b) mit Aminen möglich sein.

Erhitzt man 18b mit Ethylendiaminen (74) in Gegenwart von zwei Äquivalenten Salzsäure, so erhält man selbst nach längerer Zeit ausschließlich die Ammoniumsalze 246. Die Kondensation zu den gewünschten cyclischen Amiden findet nicht statt.



Die erwartete Reaktion tritt stattdessen mit o-Phenylendiamin ein. Beim Erhitzen der Edukte in Ethanol unter Zusatz von zwei Äquivalenten Salzsäure entsteht in exzellenter Ausbeute das aromatisch anellierte Diamid 247 in Form eines goldbraun glänzenden Pulvers. Seine Lösung ist rotviolett. Substituierte o-Phenylendiamine reagierten mit 18b nicht.

Mit Basen bildet 247 intensiv grüne Lösungen, in denen wahrscheinlich das Dianion 248 vorliegt. Die Deprotonierung ist irreversibel; versetzt man die basische Lösung wiederum mit Säure, so erhält man andere, nicht definierbare Produkte.



Die spektroskopischen Daten von 247 sind in Tabelle 34 aufgeführt. Wegen der schlechten Löslichkeit konnte kein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum angefertigt werden.

Tabelle 34: Spektroskopische Daten von 247

IR (KBr) $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)	
	Aceton	1m KOH in EtOH
3317 m		
3241 m	354 (4.45)	262 (4.10)
3165 m	398 (sh; 3.92)	281 (4.12)
2225 m	523 (sh; 4.14)	308 (4.09)
1660 s	537 (4.15)	387 (4.18)
1599 m		454 (sh; 3.70)
1577 m		491 (3.67)
1530 s		721 (sh; 3.74)
1514 s		760 (3.79)
1348 m		816 (sh; 3.68)

Um N-substituierte Derivate zu erhalten, wurde 247 in basischer Lösung mit Alkylierungsreagenzien umgesetzt. Diese Reaktionen führen allerdings ausschließlich zu O-Alkylierungsprodukten, die sich als Silbersalze (249) gut charakterisieren lassen. Mit Methyljodid wurde ein sehr unreines Produkt (249a) erhalten, das sich nicht weiter reinigen ließ. Wesentlich sauberer und auch schneller verläuft die Reaktion mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat das Oxonol 249b fiel analysenrein an.

Die Salze 249 bilden dunkel violette Pulver; ihre Lösungen sind intensiv blauviolett. Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 35 zusammengefaßt.

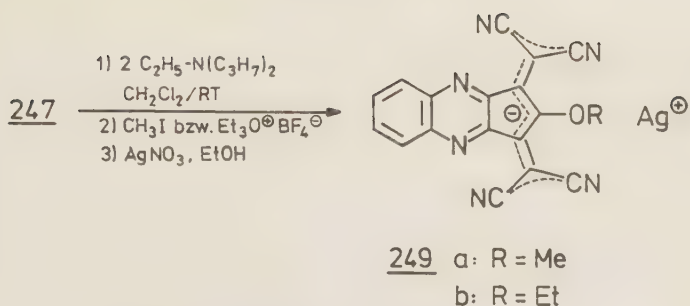
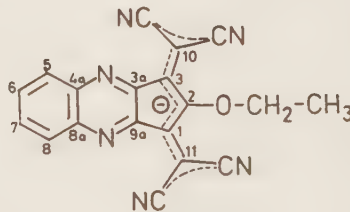


Tabelle 35: Spektroskopische Daten von 249

Verb.	$^1\text{H-NMR } \delta[\text{ppm}]$ (DMSO- $[\text{D}_6]$)	IR (KBr) $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ) (CH_3CN)
a	3.80 s 3H $-\text{OCH}_3$ 7.73 mc 4H Ar-H	2201 s 1576 m 1559 m 1480 s 1456 s 1417 m 1392 m 764 m	243 275 289 301 344 385 418 454 538 568 611 (qualitativ)
b	1.39 t 3H I=7 Hz $-\text{CH}_3$ 3.97 q 2H I=7 Hz $-\text{CH}_2-$ 7.72 mc 4H Ar-H	2201 s 1616 w 1583 w 1475 s 1456 s 1383 s 1353 m 1334 s 1158 s 1054 m 765 m	241 (4.07) 285 (4.45) 291 (sh; 4.44) 304 (sh; 4.37) 342 (4.19) 388 (sh; 4.05) 470 (sh; 3.74) 542 (sh; 4.22) 572 (4.42) 615 (4.40)

Fortsetzung von Tabelle 35:

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm] (DMSO- $[\text{D}_6]$)	
249b	13.54	q $-\text{CH}_3$
	49.25	s C-10, C-11
	70.45	t $-\text{CH}_2-$
	116.76	s CN
	117.70	s "
	129.21	d C-5, C-8
	129.58	d C-6, C-7
	140.69	s C-4a, C-8a
	142.03	s C-2
	146.14	s C-3a, C-9a
	150.48	s C-1, C-3
		

Im IR-Spektrum von 247 fällt die breite und sehr intensive Carbonylbande bei 1660 cm^{-1} auf. Die Frequenz ist um mehr als 40 cm^{-1} niedriger als die der Bande der zentralen Carbonylgruppe von 207. Die Bandenlage gibt Aufschluß darüber, daß die C=O-Funktion von 247 einen höheren Einfachbindungsanteil aufweist. Die Cyanbande erscheint bei 2225 cm^{-1} und ist sehr intensiv und scharf.

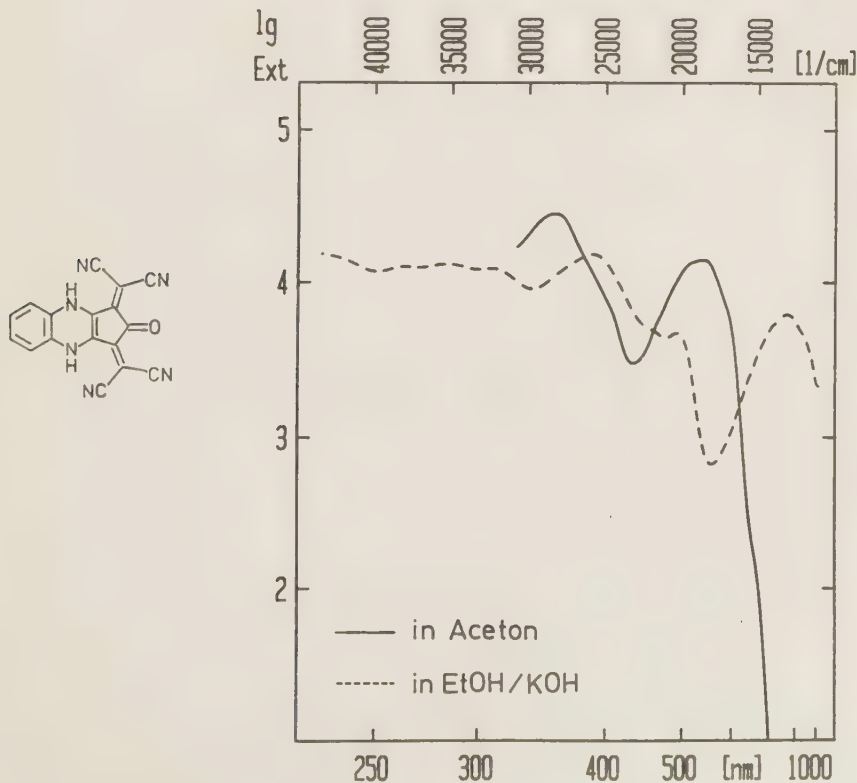
Zu deutlich niedrigerer Frequenz ist die CN-Bande von 249 verschoben. Dieser Befund zeigt, daß die negative Ladung des Anions in erster Linie auf den Dicyanmethylen Gruppen lokalisiert ist.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 249b bestätigt diese Aussage. Das Signal der Methylenkohlenstoffatome 10 und 11 weist eine bemerkenswerte Hochfeldlage auf, was einer hohen Elektronendichte an diesen Zentren entspricht. In der Regel geben derartige C-Atome zu Signalen bei etwa 65 ppm Anlaß (vgl. Kap. 2.1.4.3.).

Weit im Tieffeld, bei 142.03 ppm, erscheint dagegen das Signal von C-2, das durch die elektronenziehende Ethoxygruppe wie durch die Dicyanmethylengruppen stark entschirmt wird.

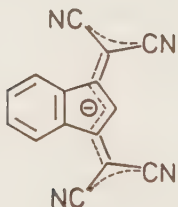
Das Elektronenspektrum von 247 (siehe Abbildung 17) zeigt ein längstwelliges Maximum von 537 nm. Die Bande liegt somit im selben Frequenzbereich wie die des Krokonatvioletts (18b, $\lambda_{\text{max}} = 532.5 \text{ nm}$) ist jedoch weniger intensiv.

Abbildung 17: Elektronenspektren von 247 a) in Aceton, b) in ethanolischer KOH



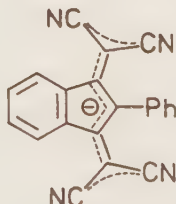
Die Deprotonierung von 247 hat eine enorme bathochrome Verschiebung der längstwelligen Bande zur Folge (siehe Abbildung 17). Das Maximum erscheint bei 760 nm und ist weniger intensiv. Auch das zweite Hauptmaximum ($\lambda_{\text{max}} = 387 \text{ nm}$) ist gegenüber dem von 247 zu längeren Wellenlängen verschoben.

Die längstwelligen Banden der Oxonole 249 (siehe Abbildung 18) erscheinen bei etwa 590 nm und weisen eine Schwingungsfeinstruktur auf. Der Abstand der Maxima beträgt 1035 und 1223 cm^{-1} und liegt somit im Bereich der IR-Gerüstschwingungen von 249. Ähnlich strukturierte Banden im selben Wellenlängenbereich weisen auch die ebenfalls tiefblauen Verbindungen 250^{210a,b} und 251^{210b} auf.



250a

578 nm

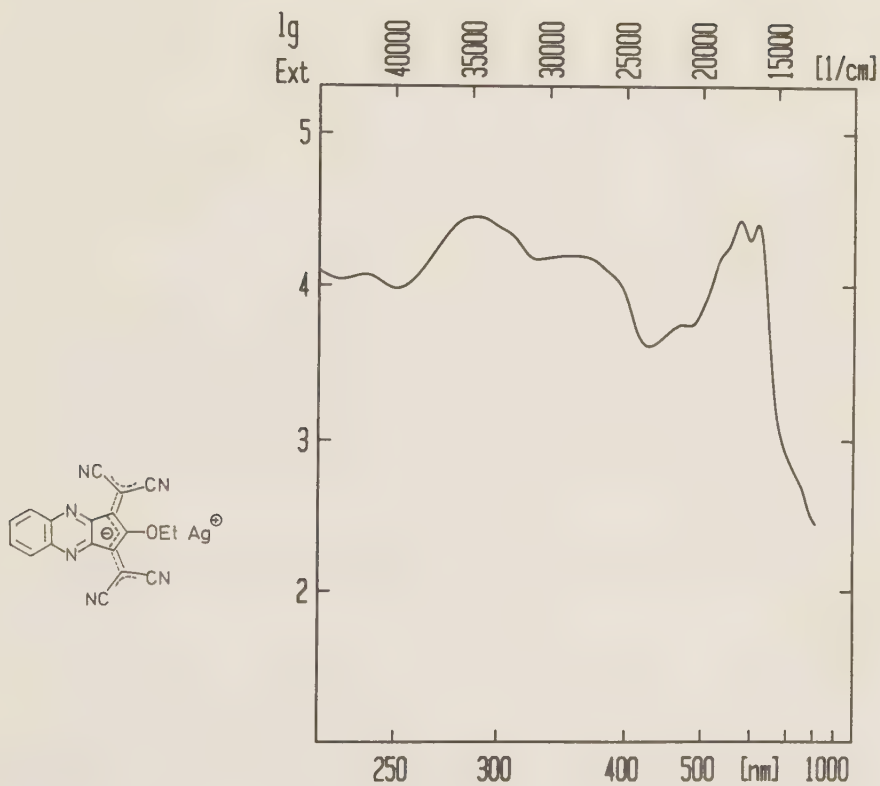


250b

598 nm

UV/Vis λ_{max}

Abbildung 17: Elektronenspektrum von 249b



C Experimenteller Teil

Analytik

¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (80 MHz), Varian EM 360 (60 MHz).

¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (20.15 MHz).

Alle untersuchten NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internen Standard gemessen.

IR-Spektren: Bruker IFS 45.

UV/Vis-Spektren: Zeiss DMR 10.

Massenspektren: AEI, Ms 902.

Cyclische Voltammetrie: Bioanalytical Systems, CV-1B. Alle Cyclovoltammogramme wurden in 10⁻³ M Lösungen der zu untersuchenden Substanz in Acetonitril/0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat bestimmt. Als Arbeitselektrode diente Platin, Referenzelektrode war Silber/Silberchlorid/3M Natriumchlorid.

Schmelzpunkte: Büchi SMP-20, Reichert Thermovar; die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Elementaranalysen: Mikrochemisches Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Allgemeine experimentelle Hinweise

Die Versuche mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften^{98,211} absolutiert.

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Fa. Merck); Säulengröße: Füllhöhe/Durchmesser 30 cm/4 cm, 40 cm/ 2,5 cm, je nach Menge der zu trennenden Substanzen. Nach der Trennung wurde das Laufmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand - wenn nicht anders vermerkt - mit Ether verrieben, wobei er in der Regel auskristallisierte.

Wurden bei den verwendeten Ausgangsverbindungen keine Litera-

turzitrate im allgemeinen oder experimentellen Teil angegeben, sind die Chemikalien im Handel erhältlich.

1) 1,4-Dimethyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,6,7-trion (75a)

a) Aus Krokonsäuredimethylester (25a)³⁴:

1.30 g (7.64 mmol) 25a und 1.00 ml (9.39 mmol) N,N'-Dimethylethyldiamin (74a) wurden in 50 ml trockenem Ether 16 h lang bei Raumtemp. gerührt. Der orangefarbene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.70 g (47 %); kupferrote Nadeln, Zers. > 210 °C.

$C_9H_{10}N_2O_3$	Ber.	C 55.66	H 5.20	N 14.42
(194.2)	Gef.	C 55.44	H 5.13	N 14.35

b) Aus Dikaliumkrokonat-Trihydrat (76)⁶:

3.00 g (11.02 mmol) 76 wurden in 80 ml Methanol suspendiert und 1.50 ml (14.09 mmol) 74a hinzugefügt. Innerhalb 10 min wurden 2.00 ml konz. Salzsäure (ca. 24.00 mmol) in 20 ml Ethanol gelöst zugetropft. Nach 16stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde ein gelbes Salz abgesaugt, mit Ether gewaschen und an aaader Luft getrocknet.

N,N'-Dimethylethyldiammonium-krokonat (77):

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3035 (m), 2813 (m), 2484 (w), 1526 (s), 1448 (s), 1411 (m), 795 (m).

Daraufhin wurde 77 in 50 ml Ethylenglykol 2 h lang auf 140 °C erhitzt, wobei sich eine gelbbraune zähflüssige Lösung

bildete, aus der bei Abkühlung ockergelbe Nadeln kristallisierten. Diese wurden abgesaugt mit Ethanol gewaschen bei und an der Luft getrocknet. Ausb. 1.60 g (75 %).

2) 1,4-Diphenyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,6,7-trion (75b)

a) Aus 25a:

Wie unter 1a) beschrieben aus 1.55 g (9.11 mmol) 25a und 2.00 g (9.42 mmol) Dianilinoethan (74b)²¹².

Ausb. 1.70 g (59%); rote Plättchen (aus Aceton), Schmp. 288-289 °C (Zers.).

$C_{19}H_{14}N_2O_3$	Ber.	C 71.68	H 4.44	N 8.80
(318.4)	Gef.	C 71.59	H 4.37	N 8.85

b) Aus 76:

3.00 g (11.02 mmol) 76 und 2.4 g (11.30 mmol) 74b wurden unter Zusatz von 2.00 ml (ca. 24.00 mmol) konz. Salzsäure in 50 ml Ethanol 2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung wurde der rote Niederschlag abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und bei 80 °C luftgetrocknet. Ausb. 3.20 g (91 %).

3) 1,2,3,4,6,7-Hexahydro-1-phenyl-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,6,7-trion (75c)

1.80 g (6,61 mmol) 76 und 1.00 g (7.34 mmol) N-Phenylethylendi-amin (74c)²¹³ sowie 1.10 ml (ca. 13.00 mmol) konz. Salzsäure wurden in 50 ml Ethanol 2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 50 ml Wasser zugesetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und i. Vak. über Kaliumhydroxid getrocknet. Ausb. 1.50 g (94 %); orange-farbene Kriställchen (aus Acetonitril), Schmp. > 330 °C.

$C_{13}H_{10}N_2O_3$	Ber.	C 64.46	H 4.16	N 11.56
(242.2)	Gef.	C 64.62	H 4.40	N 11.62

4) 1,4-Dibenzyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,6,7-trion (75d)

3.50 g (12.85 mmol) 76 und 4.20 g (13.41 mmol) N,N'-Dibenzylethyldiamin-dihydrochlorid²¹⁴ wurden innig miteinander verrieben und in 50 ml Ethylenglykol 1 h lang auf 140-150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die zähe gelbbraune Lösung in etwa 300 ml Wasser eingegossen, der gelbe Niederschlag abgesaugt und aus Methanol oder Essigester umkristallisiert. Ausb. 3.60 g (81%); gelbe Rhomben mit violetter Oberflächenglanz (aus Essigester), Schmp. 204-205 °C.

$C_{21}H_{18}N_2O_3$	Ber.	C 72.81	H 5.25	N 8.09
(346.2)	Gef.	C 72.63	H 5.35	N 7.97

5) 1-Benzyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,6,7-trion (75e)

1.80 g (6.61 mmol) 76 und 1.00 g (6.66 mmol) N-Benzylethyldiamin²¹⁵ wurden zusammen mit 1.10 ml (ca. 13.00 mmol) konz. Salzsäure in 50 ml Ethylenglykol 3 h lang auf 130 °C erhitzt. Nach Abkühlung wurde die Lösung in 150 ml Wasser eingegossen. Das Produkt wurde mehrmals mit insgesamt 200 ml Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase daraufhin mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. resultierte ein oranges Öl, das bei Verreiben mit Ether kristallisierte. Ausb. 1.25 g (74%); orange-braune Kriställchen (aus Ethanol), Schmp. 262-263 °C.

$C_{14}H_{12}N_2O_3$	Ber.	C 65.62	H 4.72	N 10.93
(256.3)	Gef.	C 65.55	H 5.06	N 10.92

6) 1,4-Dimethyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-6-p-tolyl-[5H]pyrrolo[3,4-b]pyrazin-5,7-dion (83)

2.50 g (9.76 mmol) N-p-Tolyl-3,4-dichlormaleinimid²¹⁶ und 4.00 ml (37.56 mmol) 74a wurden zusammen mit 6 ml Triethylamin 6 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Solvens (Amine) wurde daraufhin i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Methanol 9:1) gereinigt.

Ausb. 0.40 g (15 %); dunkelrote hygroskopische Nadeln (aus Methanol), Schmp. 182-183 °C.

$C_{15}H_{17}N_3O_2$	Ber.	C 66.39	H 6.33	N 15.49
(271.4)	Gef.	C 66.20	H 6.24	N 15.44

IR (KBr) $[cm^{-1}]$: 1704 (s), 1693 (s), 1648 (s), 1515 (s), 1401 (s).

1H -NMR δ [ppm] ($CDCl_3$): 2.33 (s, 3H, $-CH_3$), 3.03 (s, 6H, $N-CH_3$), 3.11 (s, 4H, $N-CH_2-$), 7.17 (s, 4H Ar-H).

UV/Vis λ_{max} [nm] (lgE) (CH_2Cl_2): 261 (4.19), 473 (3.34).

MS (70 eV, 100 °C): m/e = 271 (M^+ , 100 %), 135.5 (M^{2+} , 15 %).

7) 6-Dicyanomethylen-1,2-dimethyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion (107a)

0.80 g (4.12 mmol) 75a und 0.70 g (10.59 mmol) Malononitril wurden in 50 ml Wasser 2 h lang auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen, i. Vak. über Calciumchlorid getrocknet und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.85 g (85%); dunkelgrüne Nadeln, Zers. 310-320 °C.

$C_{12}H_{10}N_4O_2$	Ber.	C 59.49	H 4.17	N 23.13
(242.3)	Gef.	C 59.37	H 4.08	N 23.14

8) 6-Dicyanomethylen-1,4-dibenzyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion (107b)

1.40 g (4.04 mmol) 75d wurden zusammen mit 0.30 g (4.54 mmol) Malononitril, 1.80 g (20.20 mmol) β -Alanin und 1.00 ml Eisessig in 150 ml Toluol 30 min lang am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Schon in der Hitze war die Bildung eines roten Niederschlags zu beobachten. Dieser wurde nach Abkühlung abgesaugt und aus Ethanol/Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.25 g (78%); orange-rote Plättchen, Schmp. 260- 263 °C (Zers.).

$C_{24}H_{18}N_4O_2$	Ber.	C 73.08	H 4.60	N 14.20
(394.4)	Gef.	C 72.79	H 4.59	N 14.44

9) 6-(8-Cyano-8-ethoxycarbonyl)methylen-1,4-dibenzyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion (108)

Wie unter 8) beschrieben aus 2.00 g (5.78 mmol) 75d, 0.75 ml (6.89 mmol) Cyanessigsäureethylester, 4.45 g (49.95 mmol) β -Alanin und 2.00 ml Eisessig. Die Reaktionszeit betrug 16 h. Ausb. 1.30 g (51 %); rotbraunes Pulver (aus Methanol), Schmp. 133 °C.

$C_{26}H_{23}N_3O_4$	Ber.	C 17.72	H 5.26	N 9.52
(441.5)	Gef.	C 70.73	H 5.42	N 9.51

10) 1,4-Dibenzyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-6(4'-oxo-2'-thioxo-thiazolidin-5'-iden)-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion (109)

Wie unter 8) beschrieben aus 1.00 g (2.89 mmol) 75d, 0.40 g (3.00 mmol) Rhodanin, 0.80 g (8.98 mmol) β -Alanin und 0.60 ml

Eisessig. Die Reaktionsdauer betrug 4 h. Ausb. 1.10 g (83 %); grün-goldene Plättchen (aus Methanol), Schmp. 187 °C.

$C_{24}H_{19}N_3O_3S_2$	Ber.	C 62.45	H 4.15	N 9.10	S 13.89
(461.5)	Gef.	C 62.25	H 4.20	N 8.87	S 13.60

11) 1,4-Dibenzyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-6-(3'-methyl-2'-benz-thiazolium)methylen-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion-jodid (111)

1.40 g (4.40 mmol) 75d, 1.20 g (4.12 mmol) 2,3-Dimethyl-benz-thiazoliumjodid und 1.00 ml Piperidin wurden 2 h lang in 50 ml Ethanol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung wurde die Lösung mit Ether überschichtet, wonach das Produkt langsam auskristallisierte. Zur weiteren Reinigung wurde es in Methylenchlorid gelöst und nach Überschichten mit Ether der Kristallisation überlassen. Ausb. 1.35 g (53 %); schwarzes Kristallpulver, Schmp. 190-192 °C.

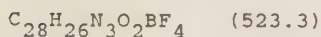


Ber.	C 57.33	H 4.33	N 6.68	S 5.10
Gef.	C 57.28	H 4.46	N 6.40	S 5.15

12) 1,4-Dibenzyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-6-(1'-methyl-2'-pyridylum)methylen-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion-tetrafluoroborat (113)

Wie unter 11) beschrieben mit 1.60 g (4.62 mmol) 75d und 1.40 g (5.96 mmol) 1,2-Dimethyl-pyridiniumjodid. Die Reaktionszeit betrug 7 h. Zur Aufarbeitung wurde das Produkt in 300 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und i. Vak. über Calciumchlorid getrocknet. Daraufhin wurde das Produkt mit 10.00 g (91.08 mmol) Natriumtetrafluoroborat in Acetonitril 7 d lang bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Sol-

vens i. Vak. entfernt, wobei ein dunkelrotes Öl zurückblieb, das durch Verreiben mit Ether zu Kristallisation gebracht werden konnte. Es gelang nicht, das Produkt weiter zu reinigen. Ausb. 1.70 g (70 %); schwarzes Pulver, Zers. > 120 °C.



13) 6-Benzyliden-1,4-dibenzyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion (114)

2.00 g (5.77 mmol) 75d und 2.30 g (5.90 mmol) Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid wurden in 50 ml Methylenchlorid suspendiert und unter Rühren mit 5.00 ml 50proz. Natronlauge versetzt. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wurden 100 ml Wasser hinzugefügt und die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wurde mit 100 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels resultierte ein gelb-oranges Öl, das bei Verreiben mit Ether kristallisierte. Ausb. 0.80 g (33 %); orange Würfel (aus Methanol), Schmp. 122 °C.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$	Ber.	C 79.96	H 5.76	N 6.66
(420.5)	Gef.	C 80.07	H 5.76	N 6.71

14) 6-Carbethoxymethylen-1,4-dibenzyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion (116)

2.20 g (6.35 mmol) 75d und 2.50 g (7.18 mmol) Carbethoxymethylen-triphenyl-phosphoran²¹⁷ wurden in 50 ml Ethanol 24 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das verbliebene Öl durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Methylenchlorid) gereinigt. Ausb. 1.00 g (34 %); gelbe Kriställchen (aus Methanol), Schmp. 102 °C.

$C_{25}H_{24}N_2O_4$	Ber.	C 72.09	H 5.82	N 6.73
(416.5)	Gef.	C 72.26	H 5.86	N 6.89

15) 1,4-Dimethyl-6-(9'-fluorenyliden)-1,2,3,4,6,7-hexahydro-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion (117a)

0.90 g (4.63 mmol) 75a und 2.00 g (4.69 mmol) 9-Fluorenyliden-triphenyl-phosphoran²¹⁸ wurden in 50 ml Ethanol 10 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 50 ml Wasser zugesetzt, der Niederschlag abgesaugt, i. Vak. über Calciumchlorid getrocknet und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 1.55 g (98 %); golden glänzende Plättchen, Zers. > 240 ° C.

$C_{22}H_{18}N_2O_2$	Ber.	C 77.17	H 5.30	N 8.18
(342.4)	Gef.	C 76.97	H 5.22	N 7.98

16) 1,4-Dibenzyl-6-(9'-fluorenyliden)-1,2,3,4,6,7-hexahydro-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion (117b)

Wie unter 15) beschrieben aus 1.50 g (4.33 mmol) 75d und 1.90 g (4.45 mmol) 9-Fluorenyliden-triphenyl-phosphoran. Die Reaktionszeit betrug 4h. Ausb. 1.80 g (84 %); grün-schwarze Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 172 °C.

$C_{34}H_{26}N_2O_2$	Ber.	C 82.57	H 5.30	N 5.66
(494.6)	Gef.	C 82.39	H 5.50	N 5.74

17) 1,4-Dibenzyl-6-[4',5'-bis(methoxycarbonyl)-1',3'-dithiol-2'-yliden]-1,2,3,4,6,7-hexahydro-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion (119)

1.50 g (4.33 mmol) 75d, 2.20 g Phosphoniumsalz 118²¹⁹ und 2.50 ml Triethylamin wurden in 50 ml trockenem Acetonitril 60 h lang

bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde in 250 ml Wasser gegossen, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, i. Vak. über Kaliumhydroxid getrocknet und aus Essigester/Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 2.05 g (85 %); schwarze, zu Büscheln verwachsene Nadeln, Schmp. 164-166 °C.

$C_{28}H_{24}N_2O_6S_2$	Ber.	C 61.30	H 4.41	N 5.11	S 11.69
(548.6)	Gef.	C 61.30	H 4.52	N 5.15	S 11.69

18) 1,4-Dimethyl-1,2,3,4,5,8-hexahydro-6-methoxy-chinoxalin-5,8-dion (135a)

1.25 g (6.44 mmol) 75a wurden in 30 ml Acetonitril/Methanol (2:1) suspendiert und 75 ml frisch bereitete, eisgekühlte etherische Diazomethanlösung^{98,220a} zugegeben. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wurden 5.00 ml Wasser hinzugefügt und die Reaktionsmischung noch 72 h lang weitergerührt. Daraufhin wurde 1.00 ml Eisessig zugesetzt, nach 15 min das Solvens abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Essigester/Aceton 1:1) aufgearbeitet. Die weitere Reinigung erfolgte durch Sublimation i. Hochvak. bei 130-140 °C. Ausb. 0.20 g (14 %); schwarze Flocken, Schmp. 88-90 °C.

$C_{11}H_{14}N_2O_3$	Ber.	C 59.45	H 6.35	N 12.61
(222.2)	Gef.	C 59.44	H 6.45	N 12.50

19) 1,4-Dibenzyl-1,2,3,4,5,8-hexahydro-6-methoxy-chinoxalin-5,8-dion (135b)

1.80 g (5.20 mmol) 75d wurden unter Eiskühlung in 75 ml frisch hergestellter etherischer Diazomethanlösung^{220b} suspendiert und 50 ml Methanol zugefügt. Es setzte spontan Stickstoffentwicklung ein und der Feststoff ging langsam in Lösung. Nach 1 h wurde das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch noch 16 h

lang bei Raumtemp. weitergerührt. Daraufhin fügte man 5.00 ml Eisessig zu, ließ noch 15 min lang rühren und destillierte das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Essigester/Toluol 1:1) gereinigt. Es resultierte ein violettcs Öl, das in heißem Methanol/Isocctan gelöst wurde und bei Abkühlung kristallisierte. Ausb. 0.90 g (46 %); schwarze Kriställchen, Schmp. 230 °C.

$C_{23}H_{22}N_2O_3$	Ber.	C 73.78	H 5.92	N 7.48
(374.4)	Gef.	C 73.62	H 6.00	N 7.23

20) 1,4-Dibenzyl-6-(2',4'-dinitrophenyl)hydrazono-1,2,3,4,6,7-hexahydro-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion (154)

2.30 g (6.64 mmol) 75d und 1.40 g (7.00 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden in 75 ml Ethanol in Gegenwart von 2-3 Tropfen konz. Salzsäure 3 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung wurde der Niederschlag abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 3.20 g (87 %); dunkelgrüne Prismen, Schmp. 230 °C.

$C_{27}H_{22}N_6O_6$	Ber.	C 61.58	H 4.22	N 15.96
(526.5)	Gef.	C 61.42	H 4.45	N 16.00

21) 1,4-Dibenzyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-6-tosylhydrazono-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion (155)

Wie unter 20) beschrieben aus 2.60 g (7.51 mmol) 75d und 1.20 g (8.21 mmol) Tosylhydrazin. Ausb. 2.70 g (70 %); rote Würfelchen (aus Ethanol), Schmp. 103-104 °C (Zers.).

$C_{28}H_{26}N_4O_4S$	Ber.	C 65.35	H 5.09	N 10.89	S 6.23
(514.6)	Gef.	C 65.21	H 5.15	N 10.89	S 6.22

22) 1,4-Dibenzyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-6-semicarbazono-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion (156)

1.00 g (2.89 mmol) 75d und 0.50 g (4.48 mmol) Semicarbazidhydrochlorid wurden 2 h lang in 50 ml Ethanol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.50 g (43 %); orange-rote Säulen, Schmp. 221-223 °C.

$C_{22}H_{21}N_5O_3$	Ber.	C 65.50	H 5.25	N 17.36
(403.4)	Gef.	C 65.78	H 5.14	N 17.27

23) 1,4-Dimethyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-6-thiosemicarbazono-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion (157a)

Wie unter 20) beschrieben aus 0.80 g (4.12 mmol) 75a und 0.40 g (4.38 mmol) Thiosemicarbazid. Nach Abkühlung wurde das Reaktionsgemisch mit Ether versetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.90 g (82 %); rote Nadelchen, Schmp. > 240 °C.

$C_{10}H_{13}N_5O_2S$	Ber.	C 44.93	H 4.90	N 26.20	S 12.00
(267.3)	Gef.	C 44.41	H 5.17	N 26.08	S 12.01

24) 1,4-Dibenzyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-6-thiosemicarbazono-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion (157b)

Wie unter 20) beschrieben aus 0.80 g (2.31 mmol) 75d und 0.30 g (3.29 mmol) Thiosemicarbazid in 25 ml Ethanol.

Ausb. 0.90 g (88 %); orange-rote Plättchen (aus Acetonitril/Ethanol), Zers. 225-235 °C.

$C_{22}H_{21}N_5O_2S$	Ber.	C 62.99	H 5.05	N 16.69	S 7.64
(419.5)	Gef.	C 62.75	H 5.18	N 16.60	S 7.63

25) 6-Azino-di(1,4-dibenzyl-5,7-dioxo-1,2,3,4,6,7-hexahydro-[5H]cyclopenta[b]pyrazinium)-tetrafluoroborat (158)

1.80 g (5.20 mmol) 75d, 0.15 ml (3.08 mmol) Hydrazin-hydrat und 12.00 ml 50 %ige Tetrafluoroborsäure wurden in 50 ml Ethanol 4 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die blaugrüne Lösung in 300 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und über Phosphorpentoxid i. Vak. getrocknet. Die weitere Reinigung erfolgte durch Lösen in Acetonitril und Übersichten der Lösung mit Ether.

Ausb. 1.80 g (90 %); goldbraunes Kristallpulver, Schmp. 210-214 °C (Zers.).

$C_{42}H_{37}N_6O_4BF_4 \cdot H_2O$ (794.6)	Ber.	C 63.49	H 4.95	N 10.58
	Gef.	C 63.13	H 5.08	N 10.48

26) 1,4-Dibenzyl-6-ethyliden-1,2,3,4,6,7-hexahydro-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion (170)

1.20 g (2.33 mmol) 155 und 3.00 ml Triethylamin wurden in 50 ml Methylenchlorid 3 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und darauf noch 40 h lang bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Essigester/Aceton 1:1) aufgetrennt. Es gelang nicht, das Produkt zu kristallisieren. Ausb. 0.6 g (72 %); gelbes Öl.

$C_{23}H_{22}N_2O_2$
(358.4)

MS (70 eV, 150-160 °C): m/e = 358 (M^+ , 17 %), 332 (10 %), 267 (19%), 241 (7 %), 91 (100 %)

27) 1,4-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-[11H]pyrazino[2',3':1,2]cyclopenta[3,4-b]chinoxalin-11-on (182)

1.75 g (9.01 mmol) 75a und 1.00 g (9.25 mmol) o-Phenylendiamin wurden in Gegenwart von 2-3 Tropfen konz. Salzsäure in 50 ml Methanol 3 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.05 g (85 %); dunkelgrüne Fasern, Schmp. 220 °C.

$C_{15}H_{14}N_4O$	Ber.	C 67.64	H 5.31	N 21.04
(266.3)	Gef.	C 67.55	H 5.33	N 20.94

28) 1,4-Dibenzyl-1,2,3,4-terahydro-[11H]pyrazino[2',3':1,2]cyclopenta[3,4-b]chinoxalin-11-on (182b)

Wie unter 27) beschrieben aus 3.85 g (11.11 mmol) 75d und 1.30 g (12.00 mmol) o-Phenylendiamin in 100 ml Methanol. Die Reaktionszeit betrug 5 h. Ausb. 4.20 g (90 %); grünglänzende Flitter (aus Ethanol), Schmp. 163-164 °C.

$C_{27}H_{22}N_4O$	Ber.	C 77.49	H 5.30	N 13.39
(418.5)	Gef.	C 77.69	H 5.36	N 13.31

29) 1,4-Dibenzyl-1,2,3,4-tetrahydro-[13H]pyrazino[2',3':1,2]cyclopenta[3,4-b]benzo[g]chinoxalin-13 on (183)

2.40 g (6.93 mmol) 75d und 1.10 g (6.95 mmol) 2,3-Diaminonaphthalin wurden unter Zusatz von 3 Tropfen konz. Salzsäure in 50 ml Ethanol 3 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen gab man 20 ml Ether zu, saugte den Niederschlag ab und kristallisierte ihn aus Aceton um. Ausb. 2.65 g (82 %); feine graugrüne Nadelchen, Schmp. 241-242 °C.

$C_{31}H_{24}N_4O$	Ber.	C 79.46	H 5.16	N 11.96
(468.7)	Gef.	C 79.46	H 5.28	N 10.88

MS (70 eV, 210 °C): m/e = 468 (M^+ , 71 %), 377 (41 %), 91 (100 %); $m^* = 303.7$

30) 6-(2'-Ammoniummethyl)-1,4-dimethyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5,7-dion (184)

0.80 g (4.12 mmol) 75a und 0.35 ml (5.15 mmol) Ethylendiamin wurden in 50 ml Methanol in Gegenwart einiger Tropfen konz. Salzsäure 6 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.50 g (44 %); dunkelviolette, zu Büscheln verwachsene Nadeln, Schmp. 164-166 °C (Zers.).

$C_{11}H_{17}N_4O_2Cl$	Ber.	C 48.44	H 6.28	N 20.54
(272.7)	Gef.	C 48.15	H 6.01	N 19.63

IR (KBr) [cm^{-1}]: 2925 (m), 2870 (w), 2795 (w), 1577 (s), 1444 (m), 1413 (s), 1363 (s), 1327 (s), 1103 (s).

UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ) (MeOH): 249 (3.28), 395 (3.32), 444 (3.14).

31) 1,4-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-[9H]cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dipyrazin-9-on (185a)

1.00 g (1.15 mmol) 75a wurden in 50 ml Methanol suspendiert und 0.80 ml (11.87 mmol) Ethylendiamin sowie 1.00 ml konz. Salzsäure zugefügt. Nach 1stdg. Erhitzen zum Sieden unter Rückfluß wurden 2.00 g fein zerriebene Pottasche zugegeben, das Gemisch noch eine weitere Std. lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in 180 ml verd. Essigsäure (Wasser/Eisessig 5:1) gegossen und das Produkt dreimal mit je 150 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und mit

Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.40 g (36 %); schwarze Nadeln, Schmp. 192-193 °C.

$C_{11}H_{12}N_4O$	Ber.	C 61.10	H 5.59	N 25.91
(216.2)	Gef.	C 61.34	H 5.70	N 25.76

MS (70 eV, 210 °C): m/e = 216 (M^+ , 100 %), 201 (47 %), 108 (M^{2+} , 6 %).

32) 1,4-Dibenzyl-1,2,3,4-tetrahydro-[9H]cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dipyrazin-9-on (185b)

Wie unter 31) beschrieben aus 2.40 g (6.93 mmol) 75d und 0.80 ml (11.90 ml) Ethylendiamin. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt; währenddessen fügte man zweimal je 1.00 g fein zerriebene Pottasche hinzu. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Essigester) gereinigt und aus Wasser/Isopropanol umkristallisiert. Ausb. 1.45 g (57 %); schwarze verfilzte Nadeln, Schmp 123-124 °C.

$C_{23}H_{20}N_4O$	Ber.	C 74.97	H 5.48	N 15.21
(368.5)	Gef.	C 74.67	H 5.37	N 15.15

MS (70 eV, 140-150 °C): m/e = 368 (M^+ , 73 %), 277 (61 %), 91 (100 %); $m^* = 208.5$.

33) 5,8-Dimethyl-3-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-[9H]pyrazino[2',3':1,2]cyclopenta[3,4-e]1,2,4-triazin-9-on (186a)

0.90 g (4.63 mmol) 75a, 1.30 g (4.94 mmol) Benzamidrazonium-jodid²²¹ und 1.00 g fein zerriebene Pottasche wurden in 50 ml Methanol 5 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung wurde die Lösung in verd. Essigsäure (300 ml Wasser/

10 ml Eisessig) gegossen, der Niederschlag abgesaugt, i. Vak über Calciumchlorid getrocknet und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.55 g (40 %); dunkelgrünes Kristallpulver, Schmp. 255 °C (Zers.).

$C_{16}H_{15}N_5O$	Ber.	C 65.52	H 5.15	N 23.88
(293.3)	Gef.	C 65.50	H 5.15	N 23.83

34) 5,8-Dibenzyl-3-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-[9H]pyrazino[2',3':1,2]cyclopenta[3,4-e]1,2,4-triazin-9-on (186b)

Wie unter 33) beschrieben aus 1.80 g (5.20 mmol) 75d und 1.40 g (5.32 mmol) Benzamidrazonium-jodid. Die Reaktionszeit betrug 2 h. Ausb. 1.90 g (82 %); schwarze Fasern, (aus Ethanol/Acetonitril), Schmp 231-232 °C (Zers.).

$C_{28}H_{23}N_5O$	Ber.	C 75.49	H 5.20	N 15.72
(445.5)	Gef.	C 75.22	H 5.33	N 15.53

MS (70 eV, 180 °C): m/e = 445 (M^+ , 100 %), 354 (42 %), 91 (63 %); $m^* = 281.6$.

35) 3-Amino-5,8-dibenzyl-5,6,7,8-tetrahydro-[9H]pyrazino[2',3':1,2]cyclopenta[3,4-e]1,2,4-triazin-9-on (187)

Wie unter 33) beschrieben aus 1.60 g (4.62 mmol) 75 d und 0.80 g (4.65 mmol) Aminoguanidinium-hydrogensulfat. Die Reaktionsdauer betrug 1 h. Ausb. 1.30 g (73 %); schwarze Kristalle (aus Methanol), Schmp. 176 °C.

$C_{22}H_{20}N_6O$	Ber.	C 68.73	H 5.24	N 21.86
(384.4)	Gef.	C 68.15	H 5.28	N 21.64

MS (70 eV, 180 °C): m/e = 384 (M^+ , 4 %), 293 (7 %), 91 (100 %).

36) 5,8-Dibenzyl-2,3,5,6,7,8-hexahydro-[9H]pyrazino[2',3':1,2]cyclopenta[3,4-e]1,2,4-triazin-3,9-dion (189)

Wie unter 33) beschrieben aus 1.50 g (4.33 mmol) 75 d und 0.50 g (4.48 mmol) Semicarbazid-hydrochlorid. Die Reaktionszeit betrug 4 h. Ausb. 1.55 g (93 %); schwarze, zu Büscheln verwachsene Nadeln (aus Essigester), Schmp. 232-233 °C.

$C_{22}H_{19}N_5O_2$	Ber.	C 68.56	H 4.97	N 18.17
(385.4)	Gef.	C 68.50	H 4.88	N 18.25

37) 5,8-Dibenzyl-3-methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-[9H]pyrazino[2',3':1,2]cyclopenta[3,4-e]1,2,4-triazin-9-on (191)

2.30 g (5.48 mmol) 157b und 1.50 g fein zerriebene Pottasche wurden in 100 ml Methanol 3 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.10 g (50 %); schwarze Flocken, Schmp. 186-187 °C.

$C_{23}H_{21}N_5O_2$	Ber.	C 69.15	H 5.31	N 17.53
(399.5)	Gef.	C 68.85	H 5.60	N 17.38

38) 5,8-Dimethyl-3-N-morpholino-5,6,7,8-tetrahydro-[9H]pyrazino[2',3':1,2]cyclopenta[3,4-e]1,2,4-triazin-9-on (192a)

1.30 g (4.86 mmol) 157a, 20 ml Morpholin und 20 ml Aceton wurden 75 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Solvens wurde abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Aceton) aufgetrennt. Ausb. 0.75 g (51 %); schwarzes Kristallpulver (Essigester), Schmp. 209-210 °C.

$C_{14}H_{18}N_6O_2$	Ber.	C 55.62	H 6.00	N 27.79
(302.3)	Gef.	C 55.51	H 5.90	N 27.74

39) 5,8-Dibenzyl-3-N-morpholino-5,6,7,8-tetrahydro-[9H]pyrazino
[2',3':1,2]cyclopenta[3,4-e]1,2,4-triazin-9-on (192b)

Wie unter 38) beschrieben aus 1.25 g (2.98 mmol) 157b, 10 ml Morpholin und 20 ml Aceton. Die Reaktionszeit betrug 30 h. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Essigester/Aceton 1:1) gereinigt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.70 g (52 %); schwarze Nadelchen, Schmp. 231-232 °C.

$C_{26}H_{26}N_6O_2$	Ber.	C 68.70	H 5.77	N 18.49
(454.5)	Gef.	C 68.53	H 5.80	N 18.48

40) 5,8-Dimethyl-3-N-piperidino-5,6,7,8-tetrahydro-[9H]pyrazi-
no[2',3':1,2]cyclopenta[3,4-e]1,2,4-triazin-9-on (192c)

Wie unter 38) beschrieben aus 1.35 g (5.05 mmol) 157a, 20 ml Piperidin und 20 ml Aceton. Die Reaktionszeit betrug 48 h. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Aceton) gereinigt und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.50 g (33 %); schwarze Kriställchen, Schmp. 202-203 °C.

$C_{15}H_{20}N_6O$	Ber.	C 59.98	H 6.71	N 27.98
(300.4)	Gef.	C 59.80	H 6.64	N 27.88

41) 5,8-Dibenzyl-3-N-piperidino-5,6,7,8-tetrahydro-[9H]pyrazi-
no[2',3':1,2]cyclopenta[3,4-e]1,2,4-triazin-9-on (192d)

1.60 g (3.81 mmol) 157b, 20 ml Piperidin und 20 ml Aceton wurden 30 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung gab man 50 ml Ether zu, saugte den Niederschlag ab und kristallisierte ihn aus Essigester um. Ausb. 1.45 g (84 %); schwarze, zu Büscheln verwachsene Nadeln, Schmp. 225-226 °C.

$C_{27}H_{28}N_6O$	Ber.	C 71.64	H 6.25	N 18.57
(452.6)	Gef.	C 71.31	H 6.24	N 18.34

- 42) 5,8-Dimethyl-3-N-pyrrolidino-5,6,7,8-tetrahydro-[9H]pyrazino[2',3':1,2]cyclopenta[3,4-e]1,2,4-triazin-9-on (192e)

Wie unter 38) beschrieben aus 1.40 g (5.23 mmol) 157a, 20 ml Pyrrolidin und 20 ml Aceton. Die Reaktionszeit betrug 48 h. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.30 g (20 %); schwarzes Kristallpulver, Schmp. 194-196 °C.

$C_{14}H_{18}N_6O$	Ber.	C 58.73	H 6.34	N 29.35
(286.3)	Gef.	C 58.64	H 6.38	N 29.23

- 43) 5,8-Dibenzyl-3-N-pyrrolidino-5,6,7,8-terahydro-[9H]pyrazino[2',3':1,2]cyclopenta[3,4-e]1,2,4-triazin-9-on (192f)

0.90 g (2.15 mmol) 157b, 15 ml Pyrrolidin und 15 ml Aceton wurden 24 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen goß man die Lösung in 300 ml verd. Essigsäure (Wasser/Eisessig 9:1) und extrahierte das Produkt dreimal mit jeweils 100 ml Methylenchlorid. Die organische Phase wurde mit 0.5 N Salzsäure, verd. Natriumhydrogencarbonatlösung sowie Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand aus Methylenchlorid umkristallisiert. Ausb. 0.65 g (69 %); schwarze Plättchen, Schmp. 218.5-220.5 °C.

$C_{26}H_{26}N_6O$	Ber.	C 71.21	H 5.98	N 19.16
(438.5)	Gef.	C 70.98	H 5.85	N 19.29

- 44) 1,4-Dibenzyl-6,7-dihydroxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-[5H]cyclopenta[b]pyrazin-5-on (196)

4.50 g (12.99 mmol) 75d und 7.50 g Natriumhydrogencarbonat wurden in 150 ml DMF/Wasser (2:1) 6 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit wurden dreimal je 3.00 g

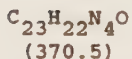
Natriumdithionit zugefügt. Nach dem Abkühlen goß man das Gemisch in 250 ml Wasser, schüttelte mehrmals mit insgesamt 300 ml Methylenchlorid aus und trocknete die organische Phase mit Magnesiumsulfat. Das Produkt wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.70 g (37 %); bernsteinfarbene Würfel, Schmp. 150-151 °C.

$C_{21}H_{22}N_2O_3$	Ber.	C 71.98	H 6.33	N 7.99
(350.4)	Gef.	C 72.09	H 6.43	N 8.03

MS (70 eV, 120-130 °C): m/e = 350 (M^+ , 23 %), 259 (20 %), 106 (100 %), 105 (70 %), 91 (41 %), 77 (33%).

45) 1,4-Dibenzyl-9-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-[9H]cyclopenta [1,2-b:3,4-b']dipyrazin (1979)

1.95 g (5.29 mmol) 185b wurden unter Stickstoffatmosphäre in 100 ml DMF gelöst und 1.00 g Natriumhydrogencarbonat sowie 2.50 g Natriumdithionit, gelöst in 20 ml Wasser, zugegeben. Das Gemisch wurde 15 min lang auf 80-100 °C erhitzt, dann in 200 ml Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen, i. Vak. getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Ausb. 1.30 g (66 %), gelb-oranges Pulver, Zers. 100-110 °C.



46) 5,8-Dibenzyl-9-hydroxy-3-N-piperidino-[9H]pyrazino[2',3': 1,2]cyclopenta[3,4-e]1,2,4-triazin (198)

Wie unter 45) beschrieben aus 1.25 g (2.76 mmol) 192d. Ausb. 1.20 g (96 %); gelbe Flocken, Zers. > 120 °C.



47) 1,4-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-[11H]pyrazino[2',3':1,2]cyclopenta[3,4-b]chinoxalin (199a)

2.05 g (7.70 mmol) 182a, 2.00 g Natriumdithionit und 2.00 g Natriumhydrogencarbonat wurden unter Stickstoffatmosphäre in 80 ml Wasser/DMF (1:1) auf 90-100 °C erhitzt. Man gab nochmals 2.00 g Natriumdithionit dazu und ließ 10 min lang bei dieser Temp. rühren. Die klare orangefarbene Lösung wurde filtriert, in ca. 1 l Wasser gegossen und im Kühlschrank der Kristallisation überlassen. Das Produkt wurde abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und i. Vak. über Kaliumhydroxid getrocknet. Ausb. 1.80 g (93 %); zinnoberrote Fasern, Zers. > 100 °C.

$C_{15}H_{16}N_4$
(252.3)

MS (70 eV, 100-110 °C): m/e = 252 (M^+ , 100 %), 126 (M^{2+} , 25 %);

Hochauflösung: Ber. 252.138
Gef. 252.137

48) 1,4-Dibenzyl-1,2,3,4-tetrahydro-[11H]pyrazino[2',3':1,2]cyclopenta[3,4-b]chinoxalin (199b)

Wie unter 47) beschrieben aus 2.00 g (4.78 mmol) 182b. Die Reaktionszeit betrug 2 h. Schon in der Hitze war die Bildung von orangefarbenen Kristallen zu beobachten. Nach dem Abkühlen unter Stickstoffatmosphäre wurde der Niederschlag abgefrittet, mit viel Wasser gewaschen und i. Vak. über Kaliumhydroxid getrocknet. Ausb. 1.65 g (85 %), dunkel orangefarbene Nadeln, Zers. > 140 °C.

$C_{27}H_{24}N_4$	Ber.	C 80.17	H 5.98	N 13.85
(404.5)	Gef.	C 79.95	H 6.04	N 13.66

MS (70 eV, 130-140 °C): m/e = 404 (M^+ , 80 %), 313 (70 %), 91 (100 %).

49) 4-Methyl-2,3,4,9-tetrahydro-[1H]cyclopenta[b]chinoxalin-1,2,3-trion (207a)

2.00 g (7.34 mmol) 76 wurden fein zerrieben und in 50 ml Ethanol suspendiert und 1.40 ml (ca. 16.80 mmol) konz. Salzsäure zugegeben. Innerhalb von 15 min wurde eine Lösung von 0.90 g (7.37 mmol) N-Methyl-o-phenylendiamin²²² in 50 ml Ethanol zugetropft. Nach 16stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung in 200 ml verd. Essigsäure (Wasser/Eisessig 4:1) gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über Calciumchlorid getrocknet. Es gelang nicht, das Produkt umzukristallisieren. Ausb. 0.90 g (54 %); dunkelbraunes Pulver, Zers. > 260 °C.

$C_{12}H_8N_2O_3$
(228.2)

MS (70 eV, 180-190 °C): m/e = 228 (M^+ , 2 %), 214 (3 %), 132 (100 %), 131 (50 %), 104 (18 %), 77 (16 %), 51 (9 %)

50) 4-Phenyl-2,3,4,9-tetrahydro-[1H]cyclopenta[b]chinoxalin-1,2,3-trion (207b)

Wie unter 49) beschrieben aus 2.00 g (7.34 mmol) 76 und 1.35 g (7.33 mmol) N-Phenyl-o-phenylendiamin und 1.40 ml (ca. 16.80 mmol) konz. Salzsäure. Die Reaktionsmischung wurde 3 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Ausb. 1.90 g (89 %); grünglänzendes Kristallpulver (aus Acetonitril), Zers. > 300 °C.

$C_{17}H_{10}N_2O_3$	Ber.	C 70.34	H 3.47	N 9.65
(290.3)	Gef.	C 70.12	H 3.52	N 9.81

51) 4-Benzyl-2,3,4,9-tetrahydro-[1H]cyclopenta[b]chinoxalin-1,2,3-trion (207c)

Wie unter 49) beschrieben aus 1.40 g (5.14 mmol) 76, 1.00 g (5.04 mmol) N-Benzyl-o-phenylendiamin²²³ und 0.90 ml (ca. 10.80 mmol) konz. Salzsäure. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h lang bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 1.30 g (83 %); schwarze Nadelchen (aus Acetonitril), Zers. > 295 °C.

$C_{18}H_{12}N_2O_3$	Ber.	C 71.05	H 3.97	N 9.21
(304.3)	Gef.	C 70.81	H 4.11	N 9.11

52) 4-Cyclohexyl-2,3,4,9-tetrahydro-[1H]cyclopenta[b]chinoxalin-1,2,3-trion (207d)

Wie unter 49) beschrieben aus 2.30 g (8.45 mmol) 76, 1.60 g (8.41 mmol) N-Cyclohexyl-o-phenylendiamin²²³ und 1.40 ml (ca. 16.80 mmol) konz. Salzsäure. Das Gemisch wurde 3 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Ausb. 2.00 g (88 %); grünglänzendes Kristallpulver (aus Acetonitril), Zers. > 300 °C.

$C_{17}H_{26}N_2O_3$	Ber.	C 68.91	H 5.44	N 9.45
(296.3)	Gef.	C 68.85	H 5.61	N 9.59

53) 4,9-Dimethyl-2,3,4,9-tetrahydro-[1H]cyclopenta[b]chinoxalin-1,2,3-trion (209a)

4.00 g (14.69 mmol) 76 und 2.20 g (16.15 mmol) N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin²²⁴ wurden unter Zusatz von 2,5 ml (ca. 30.00 mmol) konz. Salzsäure in 50 ml Ethanol 1 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausb. 2.40 g (67 %), dunkelbraune Säulen, Zers. > 310 °C.

$C_{13}H_{10}N_2O_3$	Ber.	C 64.60	H 4.16	N 11.56
(242.2)	Gef.	C 64.41	H 4.21	N 11.55

54) 4,9-Dibenzyl-2,3,4,9-tetrahydro-[1H]cyclopenta[b]chinoxa-
lin-1,2,3-trion (209b)

2.95 g (9.69 mmol) 207c wurden in 75 ml THF gelöst und 1.70 ml (9.93 mmol) Diisopropylethylamin zugefügt. Nach 10min. Rühren bei Raumtemp. gab man 1.20 ml (10.09 mmol) Benzylbromid zu und ließ das Reaktionsgemisch noch 7 d lang rühren. Daraufhin wurde die Lösung in 200 ml verd. Essigsäure (Wasser/Eisessig 4:1) gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, i. Vak. über Calciumchlorid getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.05 g (27 %); grünglänzende Nadeln, Zers. > 250 °C.

$C_{25}H_{18}N_2O_3$	Ber.	C 76.12	H 4.61	N 7.10
(394.5)	Gef.	C 75.82	H 4.59	N 7.10

55) 3-Benzoyloxy-1,2-dihydro-4-phenyl-[4H]cyclopenta[b]chinoxa-
lin-1,2-dion (210)

1.80 g (6.20 mmol) 209b wurden in 50 ml trockenen Chloroform suspendiert und 10 ml Pyridin hinzugefügt. Nach 30min. Rühren bei Raumtemp. wurde 1,00 ml (8.61 mmol) Benzoylchlorid zuge-
setzt. Das Reaktionsgemisch ließ man 20 h lang bei Raumtemp.
rühren. Daraufhin wurde die Lösung mit etwa 100 ml Wasser
ausgeschüttelt und die organische Phase mit Magnesiumsulfat
getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das
resultierende Öl durch Verreiben mit Ether zur Kristallisation
gebracht. Zur weiteren Reinigung wurde der Feststoff aus Aceto-
nitril umkristallisiert. Ausb. 1.90 g (78 %); schwarze Nadeln,
Zers. > 200 °C.

$C_{24}H_{14}N_2O_4$	Ber.	C 73.09	H 3.58	N 7.10
(394.4)	Gef.	C 73.36	H 3.72	N 7.14

MS (70 eV, 200-210 °C): $m/e = 394$ (M^+ , 0.3 %), 226 (13 %),
198 (6 %), 122 (31 %), 105 (100 %); $m^* = 173.5$.

56) [12H]Cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalin-12-on (45)

2.00 g (7.34 mmol) 76 und 1.60 g (14.79 mmol) o-Phenylendiamin wurden innig miteinander verrieben und unter Zusatz von 1.30 ml (ca. 15.60 mmol) konz. Salzsäure in 50 ml Ethylenglykol 3 h lang auf 130 °C erhitzt. Daraufhin ließ man die braune Lösung noch etwa 20 h lang im offenen Gefäß bei Raumtemp. rühren, wobei sich das Produkt in Form eines gelben Niederschlags abschied. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über Kaliumhydroxid getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt mehrere Std. lang mit 250 ml Methylenchlorid extrahiert. Ausb. 1.90 g (91 %); gelbgrünes Pulver, Schmp. > 320 °C.

$C_{17}H_8N_4O$	Ber.	C 71.82	H 2.84	N 19.71
(284.3)	Gef.	C 70.99	H 2.87	N 19.09

MS (70 eV, 170 °C): $m/e = 284$ (M^+ , 100 %), 256 (33 %),
142 (M^{2+} , 5 %), 128 ($M^{2+}-CO$, 50 %).

IR (KBr) [cm^{-1}]: 1738 (s), 1502 (s), 1358 (s), 1071 (s),
782 (s), 765 (s).

57) 5,13-Dihydro-5,13-dimethyl-[12H]cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalin-12-on (211a)

1.30 g (5.37 mmol) 209a und 0.60 g (5.55 mmol) o-Phenylendiamin wurden unter Zusatz von 2-3 Tropfen konz. Salzsäure in 50 ml Ethanol 2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem

Abkühlen wurde das Produkt abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.90 g (91 %); schwarz-violette verfilzte Nadeln, Schmp. 278 °C (Zers.).

$C_{19}H_{14}N_4O$	Ber.	C 72.60	H 4.49	N 17.82
(314.4)	Gef.	C 71.98	H 4.39	N 17.82

MS (70 eV, 230 °C): $m/e = 314$ (M^+ , 100%), 299 (96 %), 157 (M^{2+} , 13 %); $m^* = 284.7$.

Hochauflösung: Ber. 314.117
Gef. 314.116

58) 5,13-Dibenzyl-5,13-dihydro-[12H]cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalin-12-on (211b)

Wie unter 57) beschrieben aus 0.50 g (1.27 mmol) 209b und 0.15 g (1.39 mmol) o-Phenylendiamin.

Ausb. 0.40 g (68 %), golden glänzende Säulchen (aus Acetonitril/Ethanol), Schmp. 227-229 °C.

$C_{31}H_{22}N_4O$	Ber.	C 79.81	H 4.75	N 12.01
(466.5)	Gef.	C 79.24	H 4.74	N 11.90

MS (70 eV, 190 °C): $m/e = 466$ (M^+ , 6 %), 375 (16 %), 285 (19 %) 91 (100 %); $m^* = 301.77$

Hochauflösung: Ber. 466.179
Gef. 466.178

59) 11,13-Dimethyl-[11H]cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalinium-12-olat (213a)

a) Aus 76:

2.10 g (7.71 mmol) 76, 2.00 g (16.37 mmol) N-Methyl-o-pheny-

lendiamin und 1.4 ml (ca. 16.80 mmol) konz. Salzsäure wurden in 50 ml Ethanol 3 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in 200 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über Kaliumhydroxid getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt säulenchromatographiert (Kieselgel, Chloroform/Methanol 12:1) und aus Methanol/Isooctan umkristallisiert. Ausb. 0.80 g (33 %), schwarze Fasern, Schmp. > 320 °C.

$C_{19}H_{14}N_4O$	Ber.	C 72.60	H 4.49	N 17.82
(314.4)	Gef.	C 72.75	H 4.29	N 17.71

MS (70 eV, 200-210 °C): m/e = 314 (M^+ , 88 %), 299 (83 %), 284 (100 %), 256 (34 %), 157 (M^{2+} , 25 %), 142 (31 %).

b) Durch Reduktion von 45:

2.80 g (9.85 mmol) 45, 5.00 g Natriumdithionit und 2.30 g Adogen 464 wurden unter Stickstoffatmosphäre in 200 ml Wasser/Methylenchlorid (1:1) suspendiert. Nach 5 min. Rühren bei Raumtemp. wurden 2.00 g Natriumhydroxid zugegeben und das Gemisch noch weitere 10 min lang gerührt. Darauf fügte man 4.00 ml (64.25 mmol) frisch destilliertes Methyljodid zu und ließ 70 h lang weiterrühren. Die Phasen wurden getrennt, die wäßrige Phase mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Solvens wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Methanol 12:1) aufgetrennt. Ausb. 0.45 g (15 %) neben 0.90 g (29 %) 211a.

60) 11,13-Diphenyl-[11H]cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalini-
um-12-olat (213b)

Wie unter 59a) beschrieben aus 1.80 g (6.61 mmol) 76, 2.50 mmol (13.57 mmol) N-Phenyl-o-phenylendiamin und 1.10 ml (ca. 13.20

mmol) konz. Salzsäure. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Methanol 10:1) gereinigt und aus Chloroform/Aceton umkristallisiert. Ausb. 2.20 g (76 %), violette verfilzte Fasern, Schmp > 320 °C.

$C_{29}H_{18}N_4O$	Ber.	C 79.44	H 4.14	N 12.48
(438.5)	Gef.	C 76.90	H 4.36	N 11.94

MS (70 eV, 230-240 °C): m/e = 438 (M^+ , 100 %), 361 (19 %), 333 (9 %), 219 (M^{2+} , 13 %), 77 (32 %)

Hochauflösung: Ber. 438.148
Gef. 438.152

61) 11,13-Dibenzyl-[11H]cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalini-
um-12-olat (213c)

Wie unter 59a) beschrieben aus 1.85 g (6.79 mmol) 76, 2.70 g (13.62 mmol) N-Benzyl-p-phenylendiamin und 1.20 ml (ca. 14.40 mmol) konz. Salzsäure. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Essigester/Aceton 5:1) gereinigt und aus Chloroform/Aceton umkristallisiert. Ausb. 1.85 g (58 %), kupferrot glänzende Nadeln, Schmp. 242 °C.

$C_{31}H_{22}N_4O$	Ber.	C 79.81	H 4.75	N 12.01
(466.5)	Gef.	C 78.64	H 4.88	N 12.09

MS (70 eV, 180 °C): m/e = 466 (M^+ , 1 %), 450 (8%), 376 (19 %), 285 (56 %), 270 (9 %), 259 (9 %), 256 (7 %), 106 (54 %), 105 (54 %), 91 (100 %).

62) 11,13-Dicyclohexyl-[11H]cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalinium-12-olat (213d)

Wie unter 59a) beschrieben aus 2.30 g (8.45 mmol) 76, 3.20 g

(16.82 mmol) N-Cyclohexyl-o-phenylendiamin und 1.40 ml (ca. 16.80 mmol) konz. Salzsäure. Das Produkt wurde aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 3.10 g (81 %); golden glänzende Prismen, Schmp. 275-276 °C (Zers.).

$C_{29}H_{30}N_4O$	Ber.	C 77.30	H 6.71	N 12.43
(450.6)	Gef.	C 75.54	H 6.53	N 12.17

MS (70 eV, 220 °C): m/e = 452, 369, 286, 43 (100 %).

63) 11-Methyl-13-phenyl-[11H]cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalinium-12-olat (213e)

Wie unter 59a beschrieben aus 1.50 g (5.17 mmol) 207b und 0.70 g (5.73 mmol) N-Methyl-o-phenylendiamin unter Zusatz von 2-3 Tropfen konz. Salzsäure. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Methano 9:1) gereinigt und durch Extraktion mit Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.55 g (80 %); violette Nadelchen, Zers. > 310 °C.

$C_{24}H_{16}N_4O$	Ber.	C 76.58	H 4.28	N 14.88
(376.4)	Gef.	C 73.43	H 4.22	N 14.73

MS (70 eV, 190 °C): m/e = 376 (M^+ , 100 %), 361 (31 %), 188 (M^{2+} , 20 %).

Hochauflösung: Ber. 376.132
Gef. 376.132

64) 11-Ethyl-13-methyl-[11H]cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalinium-12-olat (213f)

2.00 g (6.36 mmol) 211a wurden unter Stickstoffatmosphäre in 50 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und 1.50 g (7.90 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat²²⁵ zugefügt. Die Lösung wurde

2 h lang bei Raumtemp. gerührt. Daraufhin gab man 0.50 g Natriumhydroxid gelöst in 10 ml Wasser zu und ließ noch weitere 72 h lang rühren. Die Phasen wurden getrennt, die wäßrige Phase mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Aceton/Methanol 9:6:1) gereinigt und aus Methanol/Isooctan umkristallisiert. Ausb. 0.25 g (12 %); schwarz-violette Nadeln, Schmp. > 320 °C.

$C_{20}H_{16}N_4O$	Ber.	C 73.15	H 4.91	N 17.06
(328.4)	Gef.	C 72.09	H 5.00	N 16.92

MS (70 eV, 220 °C): m/e = 328 (M^+ , 100 %), 313 (20 %), 299 (95 %), 285 (45 %), 164 (M^{2+} , 9 %).

Hochauflösung: Ber. 328.132
Gef. 328.135

65) 12-Acetoxy-11,13-diphenyl-[11H]cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalinium-tetrafluoroborat (214a)

1.50 g (3.42 mmol) 213b wurden in 50 ml trockenem Chloroform suspendiert und 5.00 ml trockenes Pyridin sowie 0.30 ml (4.22 mmol) Acetylchlorid zugegeben. Die Mischung wurde 24 h lang bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 50 ml Acetonitril aufgenommen und die Lösung mit 0.50 g (3.97 mmol) fein zerriebenen Kaliumtetrafluoroborat 24 h lang bei Raumtemp. gerührt. Daraufhin goß man die Suspension in 300 ml Wasser, schüttelte dreimal mit jeweils 100 ml Chloroform aus und trocknete die organische Phase mit Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.25 g (64 %); rote Plättchen mit grünem Oberflächenglanz, Zers. > 300 °C.

$C_{31}H_{21}N_4O_2BF_4$	Ber.	C 65.51	H 3.72	N 9.86
(568.3)	Gef.	C 65.42	H 3.59	N 9.82

MS (70 eV, 250 °C): m/e = 438 (18 %), 361 (4 %), 333 (3 %), 219 (3 %), 62 (9 %), 42 (100 %); M^+ = 307.17, 297.54.

66) 12-Benzoyloxy-11,13-diphenyl-[11H]cyclopenta[1,2-b:3,4-b']
dichinoxalinium-tetrafluoroborat (214b)

Wie unter 65) beschrieben aus 1.40 g (3.19 mmol) 213b, 0.50 ml (4.31 mmol) Benzoylchlorid und 0.50 g (4.55 mmol) Natriumtetrafluoroborat. Ausb. 1.50 g (74 %); rote quadratische Plättchen mit grünem Oberflächenglanz (aus Ethanol), Zers. > 320 °C.

$C_{36}H_{23}N_4O_2BF_4 \cdot 1/2 H_2O$	Ber.	C 67.62	H 3.78	N 8.76
(639.5)	Gef.	C 67.62	H 3.76	N 8.77

67) 2-Anilino-4-benzyl-1-oxo-[1H]cyclopenta[b]chinoxalinium-3-
olat (225a)

0.95 g (3.12 mmol) 207c und 0.50 g (3.67 mmol) N-Phenyl-ethylendiamin wurden 7 h lang in 50 ml Eisessig unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in 300 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und i. Vak. über Calciumchlorid getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Essigester/Chloroform 1:1) gereinigt und aus Methanol/Isooctan umkristallisiert. Ausb. 0.80 g (68 %); grünglänzende Nadeln, Schmp. 234-236 °C.

$C_{24}H_{17}N_3O_2$	Ber.	C 75.97	H 4.52	N 11.08
(379.4)	Gef.	C 75.91	H 4.58	N 10.80

MS (70 eV, 190-200 °C): m/e = 379 (M^+ , 3 %), 288 (7 %), 181 (91 %), 180 (87 %), 104 (20 %), 93 (100 %), 77 (79 %), 66 (31 %).

68) 2-Anilino-4-cyclohexyl-1-oxo-[1H]cyclopenta[b]chinoxalini-
um-3-olat (225b)

Wie unter 67) beschrieben aus 2.00 g (6.75 mmol) 207d und 1.00 g (7.34 mmol) N-Phenyl-ethylendiamin in 75 ml Eisessig. Das Produkt wurde säulenchromatographiert (Kieselgel, Essigester/Chloroform 1:1) und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.35 g (54 %); grünglänzende Nadeln, Schmp. 253-254 °C.

$C_{23}H_{21}N_3O_2$	Ber.	C 74.37	H 5.70	N 11.31
(371.4)	Gef.	C 74.42	H 5.68	N 11.13

69) 2-Anilino-4-phenyl-1-oxo-[1H]cyclopenta[b]chinoxalinium-3-
olat (225c)

Wie unter 67) beschrieben aus 2.00 g (6.89 mmol) 207b und 0.65 ml (7.13 mmol) Anilin in 50 ml Eisessig. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt säulenchromatographiert (Kieselgel, Essigester/Chloroform 1:1) und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.35 g (54 %); grünglänzende Nadeln, Schmp. 277-278 °C.

$C_{23}H_{15}N_3O_2$	Ber.	C 75.60	H 4.14	N 11.51
(365.4)	Gef.	C 75.32	H 4.37	N 11.43

MS (70 eV, 190-200 °C): m/e = 365 (M^+ , 100 %), 366 (34 %), 308 (8 %), 288 (2 %), 206 (19 %), 205 (11 %), 182,5 (M^{2+} , 2 %), 149 (11 %), 93 (25 %).

70) 4-Benzyl-2-(4'-methyl)anilino-1-oxo-[1H]cyclopenta[b]chinoxalinium-3-olat (225d)

Wie unter 67) beschrieben aus 0.80 g (2.63 mmol) 207c und 0.30 g (7.80 mmol) p-Toluidin. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Essigester/Chloroform 1:1) gereinigt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausb. 0.50 g (48 %); grün glänzende Nadeln, Schmp. 248-249 °C.

$C_{25}H_{19}N_3O_2$	Ber.	C 76.32	H 4.87	N 10.68
(393.5)	Gef.	C 75.96	H 4.87	N 10.61

MS (70 eV, 190-200 °C): $m/e = 393$ (M^+ , 12%), 378 (2 %), 302 (32 %), 287 (6 %), 246 (5 %), 195 (40 %), 194 (28 %), 118 (10 %), 107 (85 %), 106 (100 %).

71) 4-Benzyl-2-(4'-hydroxy)anilino-1-oxo-[1H]cyclopenta[b]chinoxalinium-3-olat (225e)

Wie unter 67) beschrieben aus 1.90 g (6.24 mmol) 207c und 0.70 g (6.41 mmol) p-Hydroxyanilin. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Essigester/Aceton 1:1) gereinigt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.55 g (22 %); grüne, zu Büscheln verwachsene Nadeln, Schmp. 273-274 °C.

$C_{24}H_{17}N_3O_3$	Ber.	C 72.89	H 4.34	N 10.63
(395.4)	Gef.	C 72.57	H 4.45	N 10.68

MS (70 eV, 210 °C): $m/e = 395$ (M^+ , < 1 %), 180 (4 %), 197 (100 %), 196 (77 %), 120 (24 %), 109 (59 %), 98.5 (7 %), 93 (18 %), 65 (27 %).

72) 4-Benzyl-2-(4'-chloro)anilino-1-oxo-[1H]cyclopenta[b]chinoxalinium-3-olat (225f)

Wie unter 67) beschrieben aus 1.50 g (4.93 mmol) 207c und 0.65 g (5.10 mmol) p-Chloroanilin. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Methanol 9:1) gereinigt und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.75 g (37 %); schwarz-braunes Kristallpulver, Schmp. 321-322 °C (Zers.).

$C_{24}H_{16}N_3O_2Cl$	Ber.	C 69.65	H 3.90	N 10.15
(413.9)	Gef.	C 69.17	H 3.75	N 10.09

73) 4-Benzyl-2-(4'-nitro)anilino-1-oxo-[1H]cyclopenta[b]chin-oxalini-um-3-olat (225g)

Wie unter 67) beschrieben aus 0.90 g (2.96 mmol) 207c und 0.40 g (2.90 mmol) p-Nitroanilin. Die Reaktionszeit betrug 24 h. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Methanol 9:1) aufgearbeitet und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.75 g (60 %); grünglänzende Plättchen, Schmp. 268-270 °C.

$C_{24}H_{16}N_4O_4$	Ber.	C 67.92	H 3.80	N 13.20
(424.4)	Gef.	C 67.35	H 3.86	N 13.40

74) 4-Benzyl-2-(4'-ethoxycarbonyl)anilino-1-oxo-[1H]cyclopenta[b]chin-oxalini-um-3-olat (225h)

Wie unter 67) beschrieben aus 1.50 g (4.93 mmol) 207c und 0.85 g (5.15 mmol) p-Aminobenzoesäure-ethylester. Das Produkt wurde säulenchromatographiert (Kieselgel, Chloroform/Methanol 9:1) und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.20 g (54 %); grünglänzende Nadelchen, Schmp. 237-239 °C.

$C_{27}H_{21}N_3O_4$	Ber.	C 71.83	H 4.69	N 9.31
(451.5)	Gef.	C 71.96	H 4.74	N 9.22

MS (70 eV, 190-200 °C): m/e = 451 (M^+ , 8 %), 406 (1 %), 360 (12 %), 288 (10 %), 287 (8 %), 253 (67 %), 208 (42 %), 165 (45 %), 137 (14 %), 120 (100 %), 92 (26 %), 91 (27 %).

75) 12-Dicyanmethylen-[12H]cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalin (237)

2.60 g (9.15 mmol) 45 wurden unter Stickstoffatmosphäre in 100 ml trockenem Chloroform suspendiert und 4.00 ml (36.48 mmol) Titan-tetrachlorid zugegeben. Man ließ das Gemisch 10 min lang bei Raumtemp. rühren und tropfte dann innerhalb von 20 min eine Lösung von 3.10 g (46.93 mmol) Malononitril in 30 ml Pyridin zu. Die Reaktionsmischung wurde 17 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, abgekühlt und in 100 ml Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, bei 80 °C luftgetrocknet und das Produkt 65 h lang mit 150 ml Chloroform extrahiert. Der dabei ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.95 g (64 %); ockergelbe Nadeln, Schmp. > 340 °C.

$C_{20}H_8N_6$	Ber.	C 72.28	H 2.43	N 25.30
(332.3)	Gef.	C 72.12	H 2.48	N 25.43

MS (70 eV, 250 °C): m/e = 332 (M^+ , 100 %), 166 (M^{2+} , 20 %).

76) 12-(14-Cyano-13-ethoxycarbonyl)methylen-[12H]cyclopenta
[1,2-b:3,4-b']dichinoxalin (238)

Wie unter 75) beschrieben aus 2.00 g (7.04 mmol) 45 und 2.00 ml (18.55 mmol) Cyanessigsäure-ethylester. Ausb. 1.50 g (56 %); schwarze, zu Büscheln verwachsene Nadeln (aus Acetonitril), Zers. > 280 °C.

$C_{22}H_{13}N_5O_2$	Ber.	C 69.65	H 3.45	N 18.46
(379.4)	Gef.	C 69.86	H 3.40	N 18.28

77) 12-[Bis(ethoxycarbonyl)]methylen-[12H]cyclopenta[1,2-b:
3,4-b']dichinoxalin (239)

Wie unter 75) beschrieben aus 2.00 g (7.04 mmol) 45 und 2.50 ml (16.47 mmol) Malonsäurediethylester. Zur Aufarbeitung fügte man 150 ml Wasser hinzu, ließ einige min lang bei Raumtemp. rühren

und saugte den Titandioxid-Niederschlag ab. Die beiden Phasen des Filtrats wurden getrennt, die organische Phase zunächst mit 1 N Salzsäure, dann mit 1 N Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser ausgeschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es resultierte ein ocker-gelber Niederschlag, der aus Acetonitril umkristallisiert wurde. Ausb. 2.25 g (75 %); bräunliche Nadeln, Schmp. 255-256 °C.

$C_{24}H_{18}N_4O_4$	Ber.	C 67.60	H 4.25	N 13.14
(426.4)	Gef.	C 67.83	H 4.28	N 13.07

78) 2',6'-Di-tert-butyl-1'-oxo-cyclohexa-2',5'-dienyl-4'-iden-[12H]cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalin (240)

Wie unter 75) beschrieben aus 2.00 g (7.04 mmol) 45 und 1.50 g (7.27 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-phenol. Ausb. 2.35 g (71. %); gelb-orange Nadeln (aus Chloroform), Schmp. > 340 °C.

$C_{31}H_{28}N_4O$	Ber.	C 78.79	H 5.97	N 11.86
(472.6)	Gef.	C 77.88	H 6.00	N 11.76

MS (70 eV, 210 °C): m/e = 472 (M^+ , 100 %), 457 (25 %), 416 (35 %), 415 (42 %), 269 (23 %).

Hochauflösung:	Ber.	472.226
	Gef.	472.225

79) 12-Carbethoxymethylen-[12H]cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalin (241)

2.00 g (7.04 mmol) 45 und 3.10 g (7.22 mmol) Ethoxycarbonylmethyltriphenylphosphoniumbromid²¹⁷ wurden unter Zusatz von 3.00 ml Triethylamin in 100 ml trockenem Acetonitril 24 h lang bei

Raumtemp. gerührt. Der olivgrüne Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 2.40 g (96 %); ockergelbes Kristallpulver, Schmp. 220-222 °C (Zers.).

$C_{21}H_{14}N_4O_2$	Ber.	C 71.18	H 3.98	N 15.81
(354.4)	Gef.	C 71.00	H 4.10	N 15.93

80) 12-Benzyliden-[12H]cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalin
(242)

Wie unter 79) beschrieben aus 2.00 g (7.04 mmol) 45 und 3.10 g (7.15 mmol) Benzyltriphenylphosphoniumbromid.
Ausb. 2.30 g (91 %); goldgelbe Nadelchen (aus Acetonitril), Schmp. 292-292.5 °C.

$C_{24}H_{14}N_4$	Ber.	C 80.43	H 3.94	N 15.63
(358.4)	Gef.	C 80.83	H 4.16	N 15.39

81) 12-Fluorenyl-9'-iden-[12H]cyclopenta[1,2-b,3,4-b']dichinoxalin (243)

1.50 g (5.28 mmol) 45 und 2.30 g (5.39 mmol) Fluorenyl-9-identriphenylphosphoran²¹⁸ wurden in 100 ml Acetonitril 5 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 2.25 g (98 %); rotbraune Nadelchen, Zers. > 297 °C.

$C_{30}H_{16}N_4$	Ber.	C 83.31	H 3.73	N 12.95
(432.5)	Gef.	C 82.92	H 3.77	N 12.84

MS (70 eV, 180-190 °C): m/e = 432 (M^+ , 75 %), 431 (100 %), 216 (M^{2+} , 28 %), 165 (56 %).

82) 12-(1',1'-Dicyano-ethyl)-12-methyl-[12H]cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dichinoxalin (245)

1.80 g (5.42 mmol) 238, 5.00 g Natriumdithionit und 2.20 g Adogen 464 wurden unter Stickstoffatmosphäre in 200 ml Wasser/Methylenchlorid (1:1) 5 min lang bei Raumtemp. gerührt. Man fügte 2.00 g Natriumhydroxid zu, ließ weitere 10 min lang rühren und gab schließlich 4.00 ml (64.25 mmol) frisch destilliertes Methyljodid zu. Nach 18stdg. Rühren bei Raumtemp. wurden die Phasen getrennt und die wäßrige Phase mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Toluol/Essigester 4:1) gereinigt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.30 g (15 %); graue Fasern, Schmp. 270-271 °C (Zers.).

$C_{22}H_{14}N_6$	Ber.	C 72.92	H 3.89	N 23.19
(362.4)	Gef.	C 72.72	H 4.00	N 23.05

83) 1,3-Bis(dicyanomethylen)-2,3,4,9-tetrahydro-[1H]cyclopenta[b]chinoxalin-2-on (247)

2.80 g (7.99 mmol) Dikalium-1,3-bis(dicyanomethylen)-krokonatdihydrat (18b)^{17,26} und 0.80 g (7.40 mmol) o-Phenylendiamin wurden unter Zusatz von 1.25 ml (ca. 15.00 mmol) konz. Salzsäure in 100 ml Ethanol 4 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung wurde die Suspension in 200 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, ausgiebig mit Wasser und Ethanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

Ausb. 2.30 g (100 %); goldbraunes Pulver, Zers. > 250 °C.

$C_{17}H_6N_6O$	Ber.	C 65.81	H 1.95	N 27.09
(310.3)	Gef.	C 65.58	H 1.94	N 26.88

MS (70 eV, 300 °C): m/e = 310 (M^+ , 2 %), 308 (1 %), 238 (1 %), 27 (100 %).

84) Silber-1,3-bis(dicyanomethylen)-2-methoxy-2,3-dihydro-[1H]
cyclopenta[b]chinoxalin-2-id (249a)

1.50 g (4.38 mmol) 247 wurden in 75 ml Metylenchlorid suspendiert und mit 1.70 ml (9.93 mmol) Diisopropylethylamin versetzt. Man gab 2.00 ml (6.43 mmol) Methyljodid zu und ließ das Gemisch 70 h lang bei Raumtemp. rühren. Daraufhin wurden 200 ml Metylenchlorid zugegeben und die Lösung mit 2 N Natronlauge ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Solvens wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in Ethanol aufgenommen und mit 1.90 g (11.19 mmol) fein zerriebenem Silbernitrat 40 h lang bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit viel destilliertem Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es gelang nicht, das stark verunreinigte Produkt weiter zu reinigen. Ausb. 0.80 g (38 %); schwarzviolett Pulver, Schmp. > 340 °C.

$C_{18}H_7N_6OAg$
(431.2)

85) Silber-1,3-bis(dicyanomethylen)-2-ethoxy-2,3-dihydro-[1H]
cyclopenta[b]chinoxalin-2-id (249b)

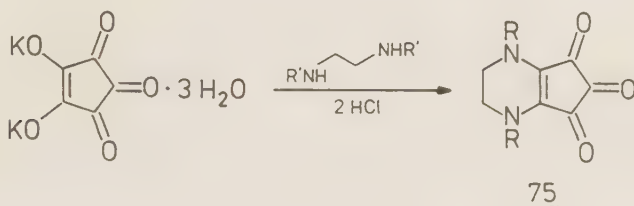
1.60 g (5.16 mmol) 247 wurden in 50 ml trockenem Chloroform suspendiert und 1.80 ml (10.29 mmol) Diisopropylethylamin sowie 1.20 g (6.32 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat²²⁵ zugefügt. Man ließ das Reaktionsgemisch 7 h lang bei Raumtemp. rühren. Daraufhin wurde die Lösung filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 100 ml Ethanol aufgenommen. Man gab 1.30 g (7.65 mmol) fein zerriebenes Silbernitrat hinzu und ließ 6 h lang bei Raumtemp. rühren. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit viel destilliertem Wasser sowie Ethanol

gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.65 g (72 %);
violetttes Pulver, Schmp. > 340 °C.

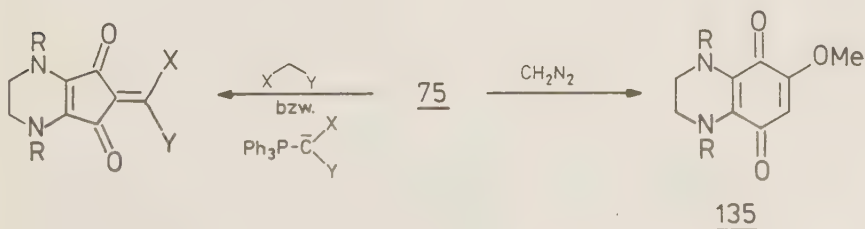
$C_{19}H_9N_6OAg$ (445.2)	Ber.	C 51.26	H 2.04	N 18.88
	Gef.	C 51.04	H 2.29	N 18.80

D Zusammenfassung

1) Durch Kondensation von Dikaliumkrokonat mit N-substituierten Ethylendiaminen in Gegenwart von zwei Äquivalenten Salzsäure lassen sich in hohen Ausbeuten cyclische Krokonsäurediamide (75) synthetisieren.

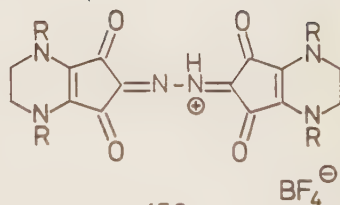
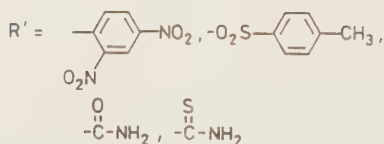
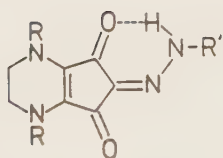
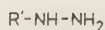


Diese setzen sich mit methylenaktiven Verbindungen sowie mit Triphenylphosphin-Yliden zu neuartigen Fulvenchinonen um. Mit Diazomethan findet Ringerweiterung zu 2,3-Diamino-benzochinonen (135) statt, welche auf anderen Wegen schwer zugänglich sind.



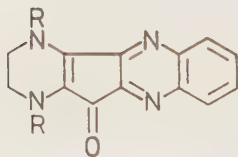
Hydrazinderivate und Semicarbazide ergeben rote Hydrazone und Semicarbazone. Mit Hydrazin selbst entsteht in saurer Lösung ein intensiv blaugrünes Aziniumsalz (158), das pH-Indikatoreigenschaften aufweist.

75

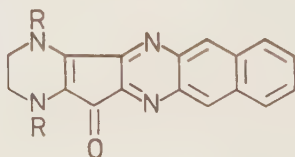


158

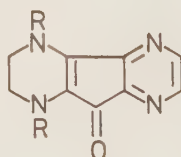
2) Ausgehend von den Diamiden (75) und ihren Semicarbazonen ist die Gewinnung von neuartigen heterocyclischen Systemen möglich. o-Phenylendiamin und 2,3-Diaminonaphthalin ergeben in sehr guten Ausbeuten tiefbraune Chinoxalinderivate (182, 183). Mit Ethylendiamin werden grüne Pyrazine (185) gebildet.



182



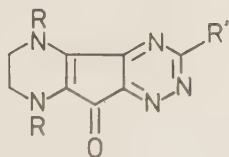
183



185

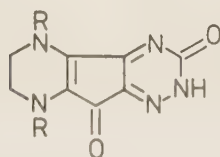
Benzamidrazonium-jodid und Aminoguanidinium-hydrogensulfat reagieren mit 75 in Gegenwart von Pottasche zu ebenfalls grünen

Triazinderivaten (186, 187). Semicarbazid-hydrochlorid ergibt ein Triazinon (189).



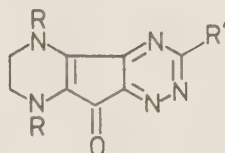
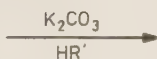
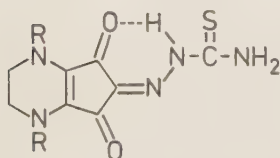
186 R' = Ph

187 R' = NH₂



189

Auch durch Cyclisierung der Thiosemicarbazone in Gegenwart von Nucleophilen lassen sich Triazine (191, 192) erhalten.

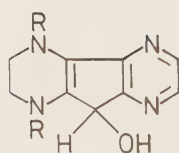


191 R' = OMe

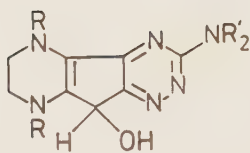
192 R' =

Elektrochemisch werden diese heterocyclischen Cyclopentadienone reversibel zu Radikalkationen und Dikationen oxidiert. Erstere weisen eine bemerkenswert hohe thermodynamische Stabilität auf. Bei verhältnismäßig stark negativen Potentialen erfolgt Reduktion zu Radikalanionen.

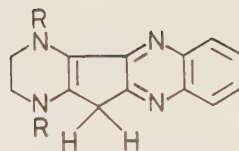
3) Die Reduktion der heterocyclischen Cyclopentadienone (z. B. 182, 185 und 192) mit Natriumdithionit führt entweder zu Hydroxyverbindungen (197, 198) oder zu Methylenderivaten (199).



197

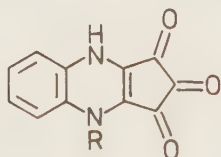


198

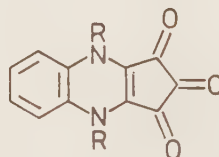


199

4) Durch Umsetzung von Krokonsäure mit N-substituierten o-Phenylendiaminen sind aromatisch anellierte Diamide (207, 209) zugänglich. Benzilylierung von 207 erfolgt am N-Atom, Acylierung dagegen am O-Atom.

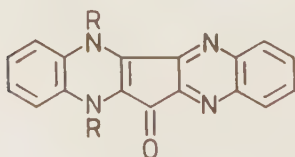


207

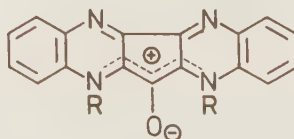


209

5) N,N'-Dialkyl-cyclopenta[b]pyrazin-trione (209) reagieren mit o-Phenylendiamin zu violetten Chinoxalinderivaten (211). Die tiefblauen zwitterionischen Isomeren 213 erhält man aus Dikaliumkrokonat und zwei Äquivalenten N-monosubstituiertem o-Phenylendiamin. Chemisch läßt sich die Struktur von 213 durch O-Acylierung beweisen.



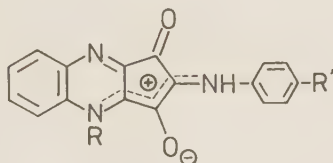
211



213

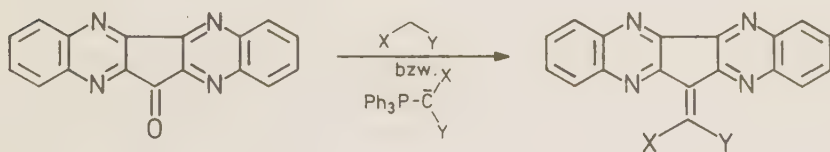
Elektrochemisch wird 213 reversibel zu Radikalkation und Dikation oxidiert. Auch in diesem Fall zeigt das Radikalkation eine hohe thermodynamische Stabilität.

Tieffarbige zwitterionische Verbindungen (225) lassen sich auch aus N-monosubstituierten aromatisch anellierten Diamiden (207) mit Anilinderivaten gewinnen.



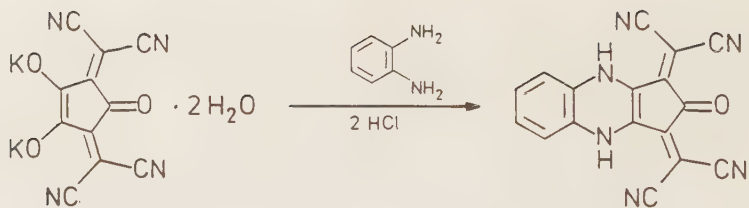
225

6) Neue elektronenarme Systeme sind aus Cyclopentadichinoxalin-12-on (45) und methylenaktiven Verbindungen sowie Triphenylphosphin-Yliden herstellbar. Elektrochemisch lassen sich diese Verbindungen reversibel zu Radikalanion und Dianion reduzieren. Die thermodynamische Stabilität des Radikalanions ist dabei umso höher, je stärker die Acceptorwirkung der semicyclischen Gruppierung ist.



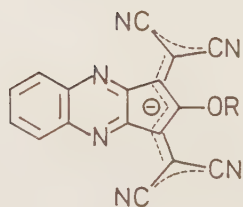
45

7) Dikalium-1,3-bis(dicyanomethylen)-krokonat (Krokonatviolett) kondensiert mit o-Phenylendiamin in Gegenwart von Salzsäure zu dem violetten, 1,3-Bis(dicyanomethylen)-cyclopenta[b]chinoxalin-2-on (247). Dieses läßt sich leicht deprotonieren und zu tief blauvioletten Salzen (249) alkylisieren.



247

- 1) Base
- 2) $R^{\oplus}$



249

E Literaturverzeichnis

- 1) Zusammenfassungen:
 - a) R. West, Isr. J. Chem. 20 (1980) 300.
 - b) G. Oremek und H. Kozlowski, Chem.-Zt. 107 (1983) 295.
 - c) A. H. Schmidt, Chemie in unserer Zeit 16 (1982) 57.
 - d) R. West, Oxocarbons, Academic Press, New York 1980.
 - e) G. Seitz, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28 (1980) 804.
 - f) R. West und J. Niu, in Nonbenzoid Aromatics (J. P. Snyder, Hrsg.) Bd. 1, S. 311, Academic Press, New York, London, 1969.
- 2) R. West und D. L. Powell, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 2577.
- 3) R. West und J. Niu in The Chemistry of the Carbonylgroup (J. Zabicky, Hrsg.) Bd. 2, S. 241, Wiley Interscience, New York, 1970.
- 4) a) H. Will, Liebigs Ann. Chem. 118 (1861) 177.
 - b) R. Nietzky, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20 (1887) 1617.
 - c) R. Nietzky und T. Benckiser, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19 (1886) 293.
 - d) B. Homolka, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55 (1922) 1310.
- 5) B. Eistert, G. Bock, E. Kosch und F. Spalink, Chem. Ber. 93 (1960) 1451.
- 6) A. J. Fatiadi, H. S. Isbell und W. F. Sager, J. Res. Natl. Bur. Stand. 67 A (1963) 153.
- 7) a) J. Lerch, Liebigs Ann. Chem. 124 (1862) 20.
 - b) R. Nietzky und T. Benckiser, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18 (1885) 499.
 - c) R. Nietzky und T. Kehrmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20 (1887) 322.
 - d) B. Eistert und G. Bock, Angew. Chem. 70 (1958) 595.
 - e) F. Henle, Liebigs Ann. Chem. 350 (1906) 330.
 - f) F. Bergel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62 (1929) 490.
- 8) R. West, H. Y. Niu und M. Ito, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 2584.

- 9) S. Cohen, J. R. Lacher und J. D. Park, J. Am. Chem. Soc., 81 (1959) 3480 , 84 (1962) 2919.
- 10) M. Ito und R. West, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 2580.
- 11) R. West, H. Y. Niu, D. L. Powell und M. V. Evans, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 6204.
- 12) K. Yamada, N. Mizuno und Y. Hirata, Bull. Chem. Soc. Japan 31 (1958) 543.
- 13) a) N. C. Baenziger und J. J. Hegenbarth, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 3250.
b) N. C. Baenziger, J. J. Hegenbarth und D. G. Williams, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 1539.
- 14) W. M. McIntyre und M. S. Werkema, J. Chem. Phys. 42 (1964) 3563.
- 15) J. Aihara, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 1633.
- 16) L. M. Schwartz, R. I. Gelb und D. A. Laufer in Oxocarbons (R. West, Hrsg.) S.43, Academic Press, New York, 1980.
- 17) a) A. J. Fatiadi, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 2586.
b) A. J. Fatiadi, J. Org. Chem. 45 (1980) 1338.
- 18) A. J. Fatiadi in Oxocarbons (R. West, Hrsg.) S. 59, Academic Press, New York, 1980.
- 19) T. Fukunaga, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 610.
- 20) B. Gerecht, G. Offermann und G. Seitz, Synthesis 1982, 727.
- 21) G. Baum, F. J. Kaiser, W. Massa und G. Seitz, Angew. Chem. 99 (1987) 1199; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 26 (1987) 1163.
- 22) B. Gerecht, T. Kämpchen, K. Köhler, W. Massa, G. Offermann, R. E. Schmidt, G. Seitz und R. Sutrisno, Chem. Ber. 117 (1984) 2714.
- 23) K. Köhler, W. Massa, G. Offermann, G. Seitz und R. Sutrisno, Chem. Ber. 118 (1985) 1903.
- 24) G. Seitz, K. Mann, R. Schmiedel, R. Matusch, Chem.-Zt. 99 (1975) 90.
- 25) a) F. Götzfried, R. Grenz, G. Urban, W. Beck, Chem. Ber. 118 (1985) 4179.

- b) R. Grenz, F. Götzfried, U. Nagel, W. Beck, Chem. Ber. 119 (1986) 1217.
- 26) A. J. Fatiadi, J. Res. Natl. Bur. Stand. 85 (1980) 73.
- 27) J. Auch, G. Baum, W. Massa und G. Seitz, Chem. Ber. 120 (1987) 1961.
- 28) G. Seitz und J. Auch, Chem.-Zt. 111 (1987) 311.
- 29) G. Seitz, K. Mann und R. Matusch, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) 308 (1975) 792.
- 30) R. West, J. Chickos und E. Osawa, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 3885.
- 31) a) G. Maahs und P. Hegenberg, Angew. Chem. 78 (1966) 927; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5 (1966) 888.
b) A. H. Schmidt, Synthesis 1980, 961.
- 32) a) E. V. Dehmlow, Tetrahedron Lett. 13 (1972) 1271.
b) D. Eggerding und R. West, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 207, 98 (1976) 3641.
- 33) R. Malachowski und S. Prebendowski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 71 (1938) 2241.
- 34) T. Yamazaki, T. Oohama, T. Doiuchi und T. Takizawa, Chem. Pharm. Bull. 20 (1972) 238.
- 35) M. Yalpani und G. Wilke, Chem. Ber. 118 (1985) 661.
- 36) Z. Yoshida, H. Konishi, Y. Tawara, K. Nishikawa und H. Ogoshi, Tetrahedron Lett. 1973, 2619.
- 37) Z. Yoshida, H. Konishi, Y. Tawara und H. Ogoshi, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 3043.
- 38) Z. Yoshida und Y. Tawara, Tetrahedron. Lett. 1971 3603.
- 39) H. Ehrhardt, S. Hünig und H. Pütter, Chem. Ber. 110 (1977) 2506.
- 40) A. H. Schmidt, W. Paul, A. Aimène, M. Hotz und M. Hoch, Liebigs Ann. Chem. 1985, 1021.
- 41) a) A. H. Schmidt, A. Aimène und M. Schneider, Synthesis 1984, 436.
b) A. H. Schmidt, A. Aimène und M. Hoch, Synthesis 1984, 754.

- c) A. H. Schmidt, M. Straus und D. Botzet, Synthesis 1985, 1055.
- d) A. H. Schmidt, U. Becker und A. Aimène, Tetrahedron. Lett. 25 (1984), 4475.
- e) A. H. Schmidt und A. Aimène, Chem.-Zt. 107 (1983) 299.
- f) A. H. Schmidt, M. Schneider, A. Aimène, M. Straus und D. Botzet, Chem.-Zt. 109 (1985) 333.
- g) J. Grünefeld und G. Zinner, Chem.-Zt. 108 (1984) 112.
- 42) A. H. Schmidt in Oxocarbons (R. West, Hrsg.) S. 185, Academic Press, New York 1980.
- 43) H.-E. Sprenger und W. Ziegenbein, Angew. Chem. 80 (1968) 541; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7 (1968) 530.
- 44) E. W. Neuse und B. R. Green, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 3987.
- 45) G. Seitz und W. Klein, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) 305, (1972) 683.
- 46) H. Junek, G. Zuschnig, R. Thierrichter, G. Gfrerer und H. Sterk, Monatsh. Chem. 113 (1982) 1045.
- 47) G. Seitz und H. Braun, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) 309 (1976) 34.
- 48) G. Seitz und H. Mönnighoff, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) 305 (1972) 259.
- 49) T. Yamazaki und T. Takizawa, Tetrahedron 28 (1972) 4675.
- 50) G. Seitz, J. Auch und W. Klein, Chem.-Zt. 111 (1987) 343.
- 51) A. Treibs und L. Schulze, Liebigs Ann. Chem. 1973, 201.
- 52) a) K. Miura, T. Ozawa und J. Iwanami, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61 34,092; Chem. Abstr. 106 (1987) 41718r.
- b) K. Miura, T. Ozawa und J. Iwanami, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61 31,490; Chem. Abstr. 105 (1986) 124354z.
- c) K. K. Canon, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60 118,786; Chem. Abstr. 103 (1985) 151055t.
- d) K. K. Canon, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59 14,150; Chem. Abstr. 102 (1985) 15216y.
- e) K. K. Canon, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58 173,696; Chem. Abstr. 100 (1984) 94591b.

- 53) A. Völkl und G. Quadbeck, Ärztl. Lab. 19 (1973) 45.
- 54) a) S. Hünig und H. Pütter, Chem. Ber. 110 (1977) 2532.
b) S. Hünig und H. Pütter, Angew. Chem. 85 (1973) 143;
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12 (1973) 149.
c) S. Hünig und H. Pütter, Angew. Chem. 84 (1972) 481; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11 (1972) 433.
- 55) S. Skujins und G. A. Webb, Tetrahedron 25 (1969) 3935.
- 56) G. Maier, L. H. Franz, H. G. Hartan, K. Lanz und H. P. Reisenauer, Chem. Ber. 118 (1985) 3196.
- 57) a) R. Gompper und H. Glöckner, Angew. Chem. 96 (1984) 48;
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23 (1984) 53.
b) H. Glöckner, Dissertation, Universität München 1986.
- 58) T. LePage, K. Nakasuji und R. Breslow, Tetrahedron Lett. 26 (1985) 5919.
- 59) R. Nietzky und A. W. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21 (1888) 1227.
- 60) B. Eistert, H. Fink und H.-K. Werner, Liebigs Ann. Chem. 657 (1962) 131.
- 61) F. Kehrman und A. Duret, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31 (1898) 2437.
- 62) a) B. Kohne und K. Praefcke, Liebigs Ann. Chem. 1985, 522.
b) D. Z. Rogers, J. Org. Chem. 51 (1986) 3904.
c) M. S. P. Sanna und A. W. Czarnik, Synthesis 1988, 72.
- 63) a) L. Gmelin, Ann. Phys. Chem. 4 (1825) 31.
b) H. Bauer, Naturwissenschaften 65 (1978) 487.
- 64) a) C. Brunner, Schweiggers J. 38 (1823) 517.
b) L. Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. 22, S. 64, Verlag Chemie, Berlin, 1938.
- 65) F. Wöhler, Ann. Phys. Chem. 12 (1828) 253.
- 66) a) J. v. Liebig, Liebigs Ann. Chem. 11 (1834) 182.
b) J. F. Heller, Liebigs Ann. Chem. 24 (1837) 1.
c) B. C. Brodie, Liebigs Ann. Chem. 113 (1860) 358.
d) R. Nietzky und T. Benckiser, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18 (1885) 1833.

- e) W. F. Sager, A. J. Fatiadi, P. C. Parks, D. G. White und T. P. Perras, J. Inorg. Nucl. Chem. 25 (1963) 187.
- 67) F. Arcamone, C. Prévost und P. Souchay, Bull. Soc. Chim. Fr. 1953, 894.
- 68) a) P. W. Preisler und L. Berger, J. Am. Chem. Soc. 64 (1942) 67.
b) O. Gelormini und N. E. Artz, J. Am. Chem. Soc. 52 (1930) 2483.
c) A. W. Burgstahler und R. C. Barkhurst, Trans. Kans. Acad. Sci. 71 (1968) 150.
- 69) A. J. Kluyver, T. Hof und A. G. J. Boezaardt, Enzymologia 7 (1939) 257.
- 70) P. Möckel und G. Stärk, Z. Chem. 7 (1967) 62.
- 71) B. Homolka, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54 (1921) 1393.
- 72) a) H. J. Backer und S. v. d. Baan, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 56 56 (1937) 1161.
b) R. Kuhn G. Quadbeck und E. Röhn, Liebigs Ann. Chem. 565 (1949) 1.
c) V. G. Brudz, U.S.S.R. Pat. 135,479; Chem. Abstr. 55 (1961) 20997.
- 73) a) F. Serratosa, Acc. Chem. Res. 16 (1983) 170.
b) A. Bou, M. A. Pericàs, F. Serratosa, J. Claret, J. M. Feliu und C. Muller, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 1305.
- 74) A. Bou, M. A. Pericàs und F. Serratosa Tetrahedron Lett. 23 (1982) 361.
- 75) R. Thomas-Mamert und S. Weil, Bull. Soc. Chim. Fr. 23 (1900) 438.
- 76) a) R. Gompper und T. Geßner, Angew. Chem. 97 (1985) 996; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 24 (1985) 982.
b) T. Geßner, Dissertation, Universität München, 1986.
- 77) M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1979.
- 78) a) A. Schönberg und R. Moubacher, J. Chem. Soc. 1943, 71.

- b) A. Schönberg und E. Singer, Tetrahedron Letters 1969, 4571.
- c) A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. 103 (1970) 3871.
- 79) A. R. Lepley und J. P. Thelman, Tetrahedron 22 (1966) 101.
- 80) H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984.
- a) S. 88 ff b) S. 281 c) S. 351, 356 d) S. 184
e) S. 271
- 81) W. Städeli, R. Hollenstein und W. v. Philipsborn, Helv. Chim. Acta 60 (1977) 948.
- 82) J. Fabian und H. Hartmann, Light Absorption of Organic Colorants, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980.
- a) S. 130 b) S. 90 c) S. 95.
- 83) a) M. Klessinger, Tetrahedron 22 (1966) 3355.
b) M. Klessinger und W. Lüttke, Tetrahedron 19, Suppl. 2 (1965) 315.
- 84) H.-U. Wagner, PPP-Programm, Universität München, 1988.
- 85) J. Fabian und H. Juneke, Monatsh. Chem. 116 (1985) 625.
- 86) M. Kasai, M. Oda und Y. Kitahara, Chemistry Lett. 1978, 217.
- 87) G. Seitz und W. Klein, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) 308 (1975) 960.
- 88) A. K. Kiang, H. H. Lee und K. Y. Sim, J. Chem. Soc. 1962, 4338.
- 89) A. Roedig und L. Hörnig, Chem. Ber. 88 (1955) 2003.
- 90) a) G. Seitz und H. Braun, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) 309 (1976) 34.
b) All-Union Scientific-Research Institute of Chemicals for Plant Protection, Ufa (V. D. Simonov und L. N. Chemova, Erf.) U.S.S.R. Pat. 335937 (1974)
Chem. Abstr. 82 (1975) 43008u.
- 91) A. Roedig und H. Ziegler, Chem. Ber. 94 (1961) 1800.
- 92) a) G. Seitz und H. Mönnighoff, Angew. Chem. 82 (1970) 938;
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9 (1970) 907.

- b) G. Seitz, R. A. Olsen und H. Mönnighoff, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) 312 (1979) 120.
- 93) G. Seitz und H. Mönnighoff, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) 304 (1971) 518.
- 94) G. Seitz und H. Mönnighoff, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) 305 (1972) 259.
- 95) I. Agranat, R. Löwenstein und E. Bergmann, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 3278.
- 96) a) Y. Kitahara, I. Murata und T. Asano, Bull. Chem. Soc. Japan 37 (1963) 924.
b) S. Katagiri, I. Murata, Y. Kitahara und H. Azumi, Bull. Chem. Soc. Japan 38 (1964) 282.
- 97) A. Schönberg, E. Singer und H. Schulze-Pannier, Chem. Ber. 106 (1973) 2663.
- 98) Autorenkollektiv, Organikum, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1977.
- 99) E. Heilbronner und R. Gerdil, Helv. Chim. Acta 39 (1956) 1996.
- 100) G. Quinkert, W.-W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz und F.- G. v. d. Haar, Chem. Ber. 101 (1968) 2302.
- 101) Zusammenfassungen:
- a) B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in Methoden in der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 727, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1968.
- b) B. Eistert und M. Regitz in Methoden in der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VII/2b, S. 1855, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1976.
- c) K. Ziegler in Methoden in der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd V/2, S. 791, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.
- d) C. D. Gutsche und D. Redmore in Carbocyclic Ring Expansion Reactions, S. 81, Academic Press, New York, London, 1968.
- e) C. D. Gutsche, Org. React. 8 (1954) 377, 401.

- f) H. O. House, E. J. Grubbs und W. F. Gannon, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 4099.
- 102) F. Arndt, B. Eistert und W. Ender, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62 (1929) 44.
- 103) H. Meerwein und W. Burneleit, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 61 (1928) 1840.
- 104) E. Müller und M. Bauer, Liebigs Ann. Chem. 654 (1962) 93.
- 105) a) B. Eistert und R. Müller, Chem. Ber. 92 (1959) 2071.
b) W. I. Awad, A. I. Hashem und S. M. Shendy, Indian J. Chem. 13 (1975) 477.
- 106) B. Eistert und O. Ganser, Chem. Ber. 102 (1969) 1988.
- 107) B. Eister, G. Burggrefe und H. Selzer, Liebigs Ann. Chem. 725 (1969) 37.
- 108) A. Schönberg, R. Moubacher und A. Mostafa, J. Chem. Soc. 1941, 348.
- 109) K. Yamada und Y. Hirata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 31 (1958) 550.
- 110) W. Gündel und R. Pummerer, Liebigs Ann. Chem. 529 (1937) 11.
- 111) W. Gauss, Chem. Ber. 91 (1958) 2216.
- 112) a) H. Berg und G. Horn, Naturwissenschaften 50 (1963) 356.
b) Farbenfabriken Bayer AG (W. Gauss und G. Domagk, Erf.) D.B.P. 1 044816 (1958); Chem. Abstr. 55 (1961) 11435f.
c) D. Gericke und M. Schorr in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 9, S.709, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
- 113) a) R. Gompfer, R. Binder und H.-U. Wagner, Tetrahedron Lett. 27 (1986) 691.
b) R. Binder, Dissertation, Universität München, 1986.
- 114) C. Brandl, Diplomarbeit, Universität München, 1984.
- 115) C. Nilz, Universität München, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 116) E. Charney und E. D. Becker, J. Chem. Phys. 42 (1965) 910.
- 117) K. Wallenfels und W. Draber, Tetrahedron 20 (1964) 1889.
- 118) N. Sengüler, Dissertation, Universität München, 1984.

- 119) D. Leupold und S. Dähne, Theor. Chim. Acta 3 (1965) 1.
- 120) a) S. Kulpe, D. Leupold und S. Dähne, Angew. Chem. 78 (1966) 639; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5 (1966) 599.
b) S. Kulpe und S. Dähne, Acta Crystallogr., Sect. B, 34 (1978) 3616.
- 121) a) R. Radeaglia und S. Dähne, Z. Chem. 13 (1973) 474.
b) S. Kulpe, Angew. Chem. 93 (1981) 283; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20 (1981) 271.
- 122) K. Wallenfels und W. Draber, Angew. Chem. 70 (1958) 313.
- 123) E. Miller Layton, R. D. Kross und V. A. Fassel, J. Chem. Phys. 25 (1956) 135.
- 124) J. Trotter, Acta Crystallogr. 13 (1960) 86.
- 125) a) R. Radeaglia und S. Dähne, Z. Chem. 13 (1973) 474.
b) R. Radeaglia, J. Prakt. Chem. 315 (1973) 1121.
- 126) a) M. Klessinger, Theor. Chim. Acta 5 (1966) 251.
b) M. S. Ramachandran, V. C. Singh, N. R. Subbaratnam und V. K. Kelkar, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, 88 (1979) 155; Chem. Abstr. 91 (1979) 81213a.
- 127) G. Nilz, Universität München, persönliche Mitteilung.
- 128) S. Dähne und M. Seebacher, Z. Chem. 12 (1972) 141.
- 129) H. Staudinger, Anleitung zur organischen qualitativen Analyse, 7. Aufl. S. 206, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1968.
- 130) a) M. B. Rubin, Chem. Rev. 75 (1975) 177.
b) A. Schönberg und E. Singer, Tetrahedron 34 (1978) 1285.
- 131) a) S. Ruhemann, J. Chem. Soc. 97 (1910) 1438, 2025.
b) S. Ruhemann, J. Chem. Soc. 99 (1911) 792, 1306, 1486.
- 132) a) D. D. Van Slyke, R. T. Dillon, D. A. MacFadyen und P. Hamilton, J. Biol. Chem. 141 (1941) 627.
b) V. J. Harding und F. H. S. Warneford, J. Biol. Chem. 24 (1916) 503.
c) V. J. Harding und R. M. MacLean, J. Biol. Chem. 25 (1916) 337.

- d) S. Moore und W. H. Stein, J. Biol. Chem. 176 (1948) 367.
- e) S. Blackburn, Amino Acid Determination, Marcel Dekker, New York, N. Y., 1968.
- 133) a) D. J. McCaldin, Chem. Rev. 60 (1960) 39.
b) M. Friedman, Can. J. Chem. 45 (1967) 2271.
- 134) a) O. Piloty und K. Finkh, Liebigs Ann. Chem. 333 (1904) 22.
b) R. Möhlau, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37 (1904) 2686.
c) M. Slimmer und J. Stieglitz, J. Am. Chem. Soc. 31 (1904) 661.
d) J. W. Clark-Lewis und K. Moody, Aust. J. Chem. 23 (1970) 323.
- 135) J. M. Bremner und M. Salomon, Anal. Biochem. 16 (1966) 159.
- 136) a) H. Wittmann, Monatsh. Chem. 95 (1964) 1198.
b) H. Wittmann, Monatsh. Chem. 96 (1965) 523.
c) H. Wittmann, W. Dreveny und E. Ziegler, Monatsh. Chem. 99 (1968) 1205.
- 137) H. Gysling und G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta 32 (1949) 1314.
- 138) a) J. Guinchar, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32 (1899) 1723.
b) A. Baeyer, Liebigs Ann. Chem. 130 (1864) 129.
- 139) M. Parmeter, Org. React. 10 (1959) 4.
- 140) M. Regitz und G. Heck, Chem. Ber. 97 (1964) 1482.
- 141) a) T. Shigematsu, M. Tomita, T. Shibaura, K. Inoue und M. Nakazawa, Japan Kokai 76 19124 (1976); Chem. Abstr. 85 (1976) 1204m.
b) T. Shigematsu, M. Tomita, T. Shibaura, K. Inoue und M. Nakazawa, Japan Kokai 77 83626 (1977); Chem. Abstr. 88 (1978) 6414b.
- 142) R. M. Shapiro, Org. React. 23 (1976) 405.
- 143) G. Seitz und W. Klein, Tetrahedron 29 (1973) 253.
- 144) a) M. Regitz, Angew. Chem. 79 (1967) 786; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6 (1967) 733.

- b) M. Regitz, Synthesis 1972, 351.
- 145) M. Oda, M. Kasai und Y. Kitahara, Chemistry Lett. 1977 307.
- 146) a) W. Ried und B. Peters, Liebigs Ann. Chem. 729 (1969) 119.
b) E. Fahr, Liebigs Ann. Chem. 627 (1959) 213.
- 147) a) D. Kolbah und D. Koruncev in Methoden in der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd. X/2, S. 111, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1967.
b) E. G. Sohn, R. H. Marks und W. Pugh, J. Chem. Soc. 1955, 1753.
- 148) W. Borsche und R. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54 (1921) 2844.
- 149) H. C. Yao, J. Org. Chem. 29 (1964) 2959.
- 150) A. J. Fatiadi, J. Res. Natl. Bur. Stand.
- 151) S. Scheithauer und R. Mayer, Topics in Sulfur Chemistry, Bd. 4, S. 199, Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 1979.
- 152) a) W. Walter, G. Maerten und H. Rose, Liebigs Ann. Chem. 691 (1966) 25.
b) G. Schwenker und H. Roßwag, Tetrahedron Lett. 43 (1967) 4237.
c) R. C. Neumann, Jr. und L. B. Young, J. Phys. Chem. 69 (1965) 2570.
- 153) F. A. Snavely und H. C. Yoder, J. Org. Chem. 33 (1968) 513.
- 154) T. Sakamoto, Y. Terao und M. Sekiya, Chem. Pharm. Bull. 25 (1977) 731.
- 155) H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, S. 182, Wiley, New York, London, 1970.
- 156) W. R. Bamford und T. S. Stevens, J. Chem. Soc. 1952, 4675.
- 157) Y. T. Prett in Heterocyclic Compounds (R. C. Elderfield, Hrsg.) Bd. 6, S. 455, Wiley, New York, 1957.
- 158) Zusammenfassung:

- H. Neunhoeffer in Heterocyclic Compounds (A. Weissberger und E. T. Taylor, Hrsg.) Bd. 33, S. 189ff., Wiley, New York, 1978.
- a) S. 230 b) S. 335 c) S. 244
- 159) a) S. Ruhemann, J. Chem. Soc. 97 (1910) 1438.
b) F. D. Popp, J. Heterocycl. Chem. 9 (1972) 1399.
c) G. Saint-Ruf, J. Heterocycl. Chem. 11 (1974) 13.
- 160) a) W. Ried und P. Schomann, Liebigs Ann. Chem. 714 (1968) 128.
b) F. H. Case, J. Heterocycl. Chem. 9 (1972) 457.
- 161) P. Morrica und C. Ferreri, Rend. Acad. Sci. Fis. Mat., Naples 50 (1983) 353; Chem. Abstr. 101 (1984) 221101 a.
- 162) a) L. Heinisch, W. Ozegowski und M. Mühlstädt, Chem. Ber. 97 (1964) 5.
b) L. Heinisch, Chem. Ber. 100 (1967) 893.
- 163) E. C. Taylor und S. Sowinski, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 1374.
- 164) G. D. Daves, Jr., R. K. Robins und C. C. Cheng, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 1724.
- 165) C. Küchler, W. Küchler und L. Heinisch, Arzneimittelforsch. 16 (1966) 1122.
- 166) M. S. K. Youssef, F. M. Atta, K. M. Hassan, M. S. Abbady, J. Heterocycl. Chem. 21 (1984) 923.
- 167) W. W. Paudler und J. Lee, J. Org. Chem. 36 (1971) 3921.
- 168) E. J. Cone, R. H. Garner und A. W. Hayes, J. Org. Chem. 37 (1972) 4436.
- 169) B. A. Gingras, T. Suprunchuk und C. H. Bayley, Can. J. Chem. 40 (1962) 1053.
- 170) D. W. Aksnes und H. Kryvi, Acta Chem. Scand. 26 (1972) 2255.
- 171) V. I. Slesarev, N. A. Smorygo und B. A. Ivin, J. Org. Chem., USSR 10 (1974) 109.
- 172) R. J. Radcl, B. T. Keen, C. Wong und W. W. Paudler, J. Org. Chem. 42 (1977) 546.
- 173) S. Braun und G. Frey, Org. Magn. Res. 7 (1975) 194.

- 174) a) B. Speiser, Chemie in unserer Zeit 15 (1981) 62.
b) M. Feldmann und E. Koberstein, Chemie Technik 6 (1977) 517.
c) J. Heine, Angew. Chem. 96 (1984) 823; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23 (1984) 831.
- 175) a) M. Fleury, P. Souchay und M. Gouzerh, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 2562.
b) F. Arcamone, C. Prevost und P. Souchay, Bull. Soc. Chim. Fr. 1953, 891.
- 176) L. M. Doane und A. J. Fatiadi, Angew. Chem. 94 (1982) 649; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21 (1982) 635.
- 177) S. Hünig und H. Pütter, Chem. Ber. 110 (1977) 2524.
- 178) a) S. Hünig und H. Berneth, Top. Curr. Chem. 92 (1980) 1.
b) L. Michaelis, Chem. Rev. 16 (1935) 243.
- 179) a) M. B. Fleury, Compt. Rend. Acad. Sci. 258 (1964) 1512.
b) J.-M. Carpentier, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 2209, 2214.
c) M. B. Fleury, P. Souchay, M. Gouzerh und P. Garcian, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 2562.
- 180) a) S. Prebendowski und Z. Rutkowski, Roczniki Chem. 31 (1957) 81; Chem. Abstr. 51 (1957) 14573g.
b) Z. Rutkowski, Roczniki Chem. 36 (1962) 169; Chem. Abstr. 57 (1962) 14952g.
- 181) a) Kehrman und P. Leunzinger, Helv. Chim. Acta 6 (1923) 239.
b) F. Kehrman, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27 (1894) 3348.
- 182) a) F. Kehrman und H. Bürgin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29 (1896) 1820.
b) F. Kehrman und H. Duret, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31 (1898) 2442.
- 183) a) R. G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, Dowden, Hutchinson und Ross, Stroudsburg, Penn., 1973.
b) R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 3533.
c) R. G. Pearson, Chem. Eng. News 43 (1965) 90.
d) R. G. Pearson, Chem. Brit. 3 (1967) 103.

- e) R. F. Hudson, Chem. Eng. News 43 (1965) 102.
- f) G. Klopman, Chemical Reactivity and Reaction Paths, Wiley, New York, 1974.
- 184) a) O. Fischer und E. Hepp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23 (1890) 2789.
- b) O. Fischer und E. Hepp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28 (1895) 293.
- c) W. Grahn, W. Mrosek und Ch. Reichardt, Chem. Ber. 110 (1977) 1674.
- 185) a) N. Dennis, A. R. Katritzky, T. Matsuo, S. K. Parton und Y. Takeuchi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1974, 746.
- b) N. Dennis, A. R. Katritzky und M. Ramaiah, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1975, 1506.
- 186) R. Mayer, J. Fabian, H. Viola und L. Jakisch, Phosphorus Sulfur 31 (1987) 109.
- 187) D. Schelz und N. Rotzler, Dyes and Pigments 4 (1983) 305.
- 188) M.-T. Le Bris, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 563.
- 189) D. Schelz, Helv. Chim. Acta 57 (1974) 57.
- 190) a) J. S. Waugh und R. W. Fessenden, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 846.
- b) B. L. Shapiro, M. J. Gattuso und G. R. Sullivan, Tetrahedron Lett. 1971, 233.
- 191) a) E. Vogel und H. D. Roth, Angew. Chem. 76 (1964) 145; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3 (1964) 228.
- b) E. Vogel und W. Böll, Angew. Chem. 76 (1964) 784; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3 (1964) 642.
- c) E. Vogel, W. Böll und M. Biskup, Tetrahedron Lett. 1966, 1569.
- 192) R. A. Jeffreys, J. Chem. Soc. 1954, 503.
- 193) N. Ueda, B. Natsume, K. Yanagiuchi, Y. Sakata, T. Enoki, G. Saito, H. Inokuchi und S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 56 (1983) 775.
- 194) J. v. Braun und K. Weißbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63 (1930) 489.

- 195) a) A. F. Garrito und A. J. Heeger, Acc. Chem. Res. 7 (1974) 232.
b) J. H. Perlstein, Angew. Chem. 89 (1977) 534; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16 (1977) 519.
c) J. B. Terrence, Acc. Chem. Res. 12 (1979) 79.
d) F. Wudl, Pure Appl. Chem. 54 (1982) 1051.
e) M. Hanack, Chimia 37 (1983) 238.
f) J. M. Williams, M. A. Beno, H. H. Wang, P. C. W. Leung, T. J. Emge, U. Geiser und K. D. Carlson, Acc. Chem. Res. 18 (1985) 261.
g) A. Aumüller und S. Hünig, Liebigs Ann. Chem. 1986, 142, 165.
- 196) D. S. Acker und W. R. Hertler, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 3370.
- 197) A. Aumüller und S. Hünig, Liebigs Ann. Chem. 1984, 618.
- 198) a) M. Maxfield, A. N. Bloch und D. O. Cowan, J. Org. Chem. 50 (1985) 1789.
b) F. Gerson, R. Heckendorn, D. O. Cowan, A. M. Kini und M. Maxfield, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 7017.
- 199) a) R. Schenck und H. Finken, Liebigs Ann. Chem. 462 (1928) 267.
b) A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. 98 (1965) 812.
c) G. Charles, Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 1559.
- 200) H. Junek, H. Fischer-Colbrie und H. Sterck, Chem. Ber. 110 (1977) 2276.
- 201) E. Le Goff und R. B. Lacount, J. Org. Chem. 33 (1968) 2529.
- 202) R. Gompper und W. Frank, Tetrahedron Lett. 28 (1987) 3083.
- 203) A. Aumüller und S. Hünig, Angew. Chem. 96 (1984) 437; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23 (1984) 447.
- 204) a) W. Lehnert, Tetrahedron Lett. 1970, 4723.
b) W. Lehnert, Synthesis 1974, 667.
- 205) S. K. Freeman, Applications of Laser Raman Spectroscopy, S. 73, Wiley, New York, 1974.
- 206) J. H. M. Hill, J. Org. Chem. 32 (1967) 3214.

- 207) R. O. Loufty, C. K. Hsiao, B. S. Ong und K. Keoshkerian, Can. J. Chem. 62 (1984) 1877.
- 208) F. R. van Heerden, J. J. van Zyl, G. J. H. Rall, E. V. Brandt und D. G. Roux, Tetrahedron Lett. 1978, 661.
- 209) a) U. Seitz und J. Daub, Synthesis 1986, 686.
- 210) a) A. Fatiadi, Synthesis 1978, 165 f.
b) Y. L. Slominskii, S. V. Popov, G. G. Dyadyusha, A. D. Kachkovskii und A. I. Tolmachev, Zh. Org. Khim. 21 (1985) 1950; J. Org. Chem. U.S.S.R.
- 211) W. Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. I/2, S. 765, Thieme, Stuttgart, 1975.
- 212) H. F. Morley, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12 (1879) 1793.
- 213) Farbwerke Hoechst AG, Fr. Pat. 1 398367 (1963); Chem. Abstr. 63 (1965) 14759e.
- 214) a) A. T. Mason, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20 (1887) 270.
b) G. Lob, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 55 (1936) 859.
- 215) R. P. Lasovskii, I. D. Kolpakova, L. V. Krinitskaya und T. I. Ivanova, Metody Polucheniya Khim. Reaktivov i Preparatov Khim. 12 (1965) 31; Chem. Abstr. 65 (1966) 5385a.
- 216) Imperial Chemical Industries Ltd. (H. F. Walker und F. R. Bradbury, Erf.) Brit. Pat. 818192; Chem. Abstr. 54 (1960) 10864c.
- 217) K. Sasse in Methoden in der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 116, Thieme, Stuttgart, 1963.
- 218) L. A. Pinok und G. E. Hilbert, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 723.
- 219) M. Sata und M. P. Cava, J. Org. Chem. 44 (1979) 930.
- 220) a) Aus 5.00 g (48.51 mmol) N-Nitroso-N-methylharnstoff und 6 ml 40 proz. Kalilauge.
b) Aus 3.50 g (33.95 mmol) N-Nitroso-N-methylharnstoff und 6 ml 40 proz. Kalilauge.
- 221) K. M. Doyle und F. Kurzer, Synthesis 1974, 583.
- 222) H. Irving und O. Weber, J. Chem. Soc. 1959, 2296.

- 223) B. W. Ashton und H. Suschitzky, J. Chem. Soc. 1957, 4559.
- 224) a) O. Fischer, Chem. Ber. 34 (1901) 938.
b) G. W. H. Cheesemann, J. Chem. Soc. 1955, 3308.
- 225) a) Org. Synth. 46 (1966) 113.
b) H. Meerwein, E. Bettenberg, H. Gold, E. Pfeil und G. Willfang, J. Prakt. Chem. 154 (1940) 83.
c) H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, J. Prakt. Chem. 147 (1937) 257.

LEBENS LAUF

Claudia Nilz,
geb. Brandl

24. 1. 1959	geboren in München Eltern: Georg Brandl, Ingenieur Anneliese Brandl, geb. Schröter; verheiratet seit 26.7.1985 mit Gerhard Nilz
Sept. 1965	Einschulung in die Grundschule Gilching
Sept. 1968	Übertritt in das Max-Born-Gymnasium Germering
Mai 1978	Abitur
Nov. 1978	Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Mai 1981	Diplom-Vorprüfung für Chemie
Juli 1983	Mündlicher Teil der Diplom-Hauptprüfung
Sept. 1983-	
Juli 1984	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Gompper
Sept. 1984 -	
Sept. 1988	Anfertigung der Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Gompper Tätigkeit als teilzeitbeschäftigte wissenschaftliche Mitarbeiterin

